

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公表特許公報(A)

平4-504731

⑬ 公表 平成4年(1992)8月20日

⑭ Int. Cl.¹C 08 L 67/04
C 08 K 5/11
C 08 K 5/12

識別記号

LPD
KJV

庁内整理番号

8933-4J
7167-4J

※

審査請求 未請求
予備審査請求 有

部門(区分) 3(3)

(全 36 頁)

⑮ 発明の名称 分解可能なラクチド熱可塑性プラスチック

⑯ 特 願 平1-509669

⑰ 出 願 平1(1989)8月4日

⑱ 翻訳文提出日 平3(1991)2月8日

⑲ 国際出願 PCT/US89/03380

⑳ 国際公開番号 WO90/01521

㉑ 国際公開日 平2(1990)2月22日

優先権主張 ㉒ 1988年8月8日 ㉓ 米国(US) ㉔ 229,896

⑳ 発 明 者 シンクレアー, リチャード, ジョージ
アメリカ合衆国43220 オハイオ州, コロンブス, ケンウェイ
コート 985㉑ 出 願 人 バツテル メモリアル インスティテュート
アメリカ合衆国43201 - 2693 オハイオ州, コロンブス, キン
グ アベニュー 505

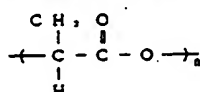
㉒ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外3名

㉓ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BB, BE(広域特許), BF(広域特許), BG, BJ(広域特許), BR, CF(広域特許), CG(広域特許), CH(広域特許), CM(広域特許), DE(広域特許), DK, FI, FR(広域特許), GA(広域特許), GB(広域特許), HU, IT(広域特許), JP, KP, KR, LK, LU(広域特許), MC, MG, ML(広域特許), MR(広域特許), MW, NL(広域特許), NO, RO, SD, SE, SE(広域特許), SN(広域特許), SU, TD(広域特許), TG(広域特許)

最終頁に続く

請 求 の 範 囲

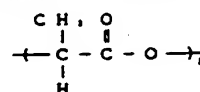
1. 熱可塑性重合体組成物の代替物として有用な自然的に生物分解可能な組成物において、式：



の重合体からなり、ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、及びそれらの混合物からなる群から選択された可塑剤で可塑化されており、式中、nは繰り返し単位の数であり、nは整数で、150 ≤ n ≤ 20,000であり、未延伸状態で100～20,000psiの抗張力、50～1,000%の破断までの伸び、及び20,000～250,000psiの接線モジュラスを有する組成物。

2. 重合体が、L-ラクチド、D-ラクチド、メソD、L-ラクチド、及びそれらの混合物からなる群から選択されたラクチドの単量体から誘導されている請求項1に記載の組成物。

3. 乳酸又はラクチドのオリゴマーが、式：



(式中、nは整数で、2 ≤ n ≤ 15である)を有する請求項1に記載の組成物。

4. D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミ体D、L-ラクチド、及びそれらの混合物

からなる単量体の群から選択された付加的な可塑剤を、組成物中に分散させて更に含み、前記分散した単量体の少なくとも一部分が重合体を製造するのに用いられたものとは立体化学的に異なっている請求項1に記載の組成物。

5. 重合体の重合中に生じないオリゴマーを、組成物中に分散して更に含む請求項1に記載の組成物。

6. ポリ乳酸からなる自然的に生物分解可能な組成物を製造する方法において、

a. ラクチド単量体及び触媒を調製し、

b. 工程(a)の単量体を重合して、重合完了前にその反応を停止させるのに充分な低い温度で重合体を形成し、

c. 工程(b)での単量体の水準を調査して残留する単量体の量を決定し、そして

d. 工程(b)の重合を、反応完了前に、工程(c)で決定された単量体の量で停止させ、予め定められた量の未反応単量体を重合体中に一緒に取り込ませる、ことからなる生物分解可能な組成物の製造方法。

7. e. L-ラクチド、D-ラクチド、メソD、L-ラクチド、乳酸、ラクチドのオリゴマー、乳酸のオリゴマー、及びそれらの混合物からなる群から更に選択された付加的な可塑剤を組成物中に配合することをも更に含む請求項6に記載の方法。

8. 重合体を製造するのに選択された単量体とは立体化学的に異なった単量体を選択することを更に含む請求

項7に記載の方法。

9. ポリ乳酸からなる生物分解可能な組成物を製造する方法において、

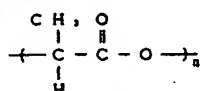
a. ラクチド単量体及び触媒を調製し、

b. 工程(a)の溶液の単量体を重合して重合体を形成し、そして

c. 工程(b)の重合体へ、D-ラクチド、L-ラクチド、D、L-ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、及びそれらの混合物からなる群から選択された可塑剤を配合する、

ことからなる生物分解可能な組成物の製造方法。

10. 配向可能な第一重合体単位からなる熱可塑性重合体組成物を自然的に生物分解可能な方法において、配向可能な第二重合体で前記第一重合体単位を置き換えることからなり、然も、前記配向可能な第二重合体は300~20,000psiの未配向抗張力、50~1,000%の破断までの伸び、及び20,000~250,000psiの接線モジュラスを有し、前記第二重合体は式：



(式中、nは繰り返し単位の数であり、nは整数であり、 $150 \leq n \leq 20,000$ である)のポリ乳酸単位からなり、ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、及びそれらの混合物からなる群から選択された可塑剤で可塑

びD-形態の混合物であり、D-又はL-単位のいずれかが多量になっている)

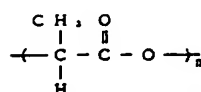
のポリ乳酸単位からなり、然も、前記重合体が85~95重量部のL-ラクチド又はD-ラクチド及び15~5重量部のD、L-ラクチドから製造され、未配向重合体は少なくとも5000psiの抗張力、少なくとも200,000psiの接線モジュラスを有し、0.1~5重量%の可塑剤が分散されている、生物分解可能な組成物。

13. D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミ体D、L-ラクチド、及びそれらの混合物からなる群から選択された単量体を、組成物中に分散して更に含み、前記分散した単量体の少なくとも一部分が重合体を製造するのに用いられた単量体とは立体化学的に異なっている請求項12に記載の組成物。

14. 重合体の重合中に得られたものとは立体化学的に異なったオリゴマーを更に含む請求項12に記載の組成物。

15. ポリスチレンの代替物として有用な自然的に生物分解可能な組成物において、

a. 式：

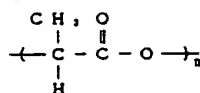


(式中、nは75~10,000の整数であり、 α 炭素はL-及びD-形態の混合物であり、D-又はL-単位のいずれかが多量になっている)

化されている、

ことからなる生物分解可能な組成物にする方法。

11. 配向可能な第一重合体単位からなるポリオレフィン組成物を自然的に生物分解可能な方法において、配向可能な第二重合体で前記第一重合体単位を置き換えることからなり、然も、前記配向可能な第二重合体は300~20,000psiの未配向抗張力、50~1,000%の破断までの伸び、及び10,000~250,000psiの接線モジュラスを有し、前記第二重合体は式：

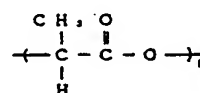


(式中、nは繰り返し単位の数であり、nは整数であり、 $150 \leq n \leq 20,000$ である)のポリ乳酸単位からなり、ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、及びそれらの混合物からなる群から選択された可塑剤で可塑化されている、

ことからなる生物分解可能な組成物にする方法。

12. ポリスチレンの代替物として有用な自然的に生物分解可能な組成物において、

式：



(式中、nは75~10,000の整数であり、 α 炭素はL-及

のポリ乳酸単位を有する第一重合体、と

b. D-ラクチド又はL-ラクチドのラクチド単独重合体、

との物理的混合物である混合物からなり、然も、未配向組成物が少なくとも5000psiの抗張力、少なくとも200,000psiの接線モジュラスを有し、可塑剤が分散されている、生物分解可能な組成物。

16. 0.1~5重量%の分散した可塑剤を更に含む請求項15に記載の組成物。

17. 重合した乳酸が98~75重量%の量で存在し、ラクチド単独重合体が2~25重量%の量で存在する請求項15に記載の組成物。

18. D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、乳酸、ラクチドオリゴマー、乳酸オリゴマー、及びそれらの混合物からなる群から選択された可塑剤を更に含む請求項15に記載の組成物。

19. D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミ体D、L-ラクチド、及びそれらの混合物からなる単量体の群から選択された可塑剤を更に含み、前記分散した単量体の少なくとも一部分が第一重合体及び単独重合体を製造するのに用いられたものとは立体化学的に異なっている請求項15に記載の組成物。

20. 請求項12に記載の組成物を製造する方法において、

a. L-ラクチド又はD-ラクチド単量体及びD、L-ラクチド 量体を触媒と混合し、加熱し、そして溶

融し、然も、前記L-ラクチド単量体又はD-ラクチドが85~95重量部で、D、L-ラクチド単量体が15~5重量部であり、

b. 工程(a)の溶液を重合し、そして

c. 工程(b)の重合体を処理してその性質を改良することからなる製造方法。

21. 処理が、D-ラクチド又はL-ラクチド共重合体を混合することにより添加することを含む請求項10に記載の方法。

22. 処理が、核生成剤、及びD-ラクチド又はL-ラクチド重合体を混合することにより添加することを含む請求項10に記載の方法。

23. 処理が更に、

a. 工程(b)の重合を顔移動剤を添加することにより制御し、そして

b. 核生成剤、及びD-ラクチド又はL-ラクチド単量重合体を混合することにより添加することを含む請求項20に記載の方法。

24. D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、乳酸、ラクチドオリゴマー、乳酸オリゴマー、及びそれらの混合物からなる群から選択された付加的可塑剤を組成物へ添加することにより処理する工程を更に含む請求項10に記載の方法。

25. 単量体が選択された場合、少なくとも一種類の単

との物理的混合物である混合物からなる自然的に分解可能な組成物。

26. ポリ乳酸が選択された重合体の重量%比が99:1から1:99の比率である請求項27に記載の組成物。

29. a. ポリ乳酸を与え、

b. エチレンテレフタレートの重合体、スチレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレート、及びそれらの物理的混合物の重合体又は共重合体からなる群からの重合体を選択し、そして

c. 工程a及びbの重合体を混合することからなる製造方法。

30. D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、乳酸、ラクチドオリゴマー、乳酸オリゴマー、及びそれらの混合物からなる群から選択された可塑剤を更に含む請求項27に記載の組成物。

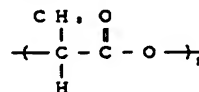
31. 自然的に分解可能な組成物の製造方法において、

a. D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミ体D、L-ラクチド及びそれらの混合物からなる群から選択されたラクチド単量体を与え、

b. エチレンテレフタレートの重合体、スチレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレート、及びそれらの物理的混合物の重合体又は共重合体からなる群からの重合体を選択し、

量体が工程(a)で選択された単量体(単数又は複数)とは立体化学的に異なっている請求項20に記載の方法。

26. 配向可能な第一ポリスチレン単位からなる熱可塑性重合体組成物を自然的に生物分解可能にする方法において、配向可能な第二重合体で前記ポリスチレン位を置き換えることからなり、然も、前記配向可能な第二重合体は少なくとも5000psiの未配向抗張力、少なくとも100,000psiの接線モジュラスを有し、0.1~5重量%の可塑剤が分散されており、前記第二重合体は式：



(式中、aは75~10,000の整数であり、α炭素はL-及びD-形態の混合物であり、D-又はL-単位のいずれかが多量になっている)

ポリ乳酸単位からなり、前記重合体は85~95重量部のL-ラクチド又はD-ラクチド及び15~5重量部のD、L-ラクチドから製造されている、生物分解可能にする方法。

27. a. ポリ乳酸、と

b. エチレンテレフタレートの重合体、スチレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレート、及びそれらの物理的混合物の重合体又は共重合体からなる群から選択された重合体。

c. (a)で選択されたラクチドと、(b)で選択された重合体とを混合し、前記ラクチドを溶解するのに適合し且つ前記重合体を少なくとも部分的に溶解するのに適合した条件で加熱し、そして

d. 工程(c)の混合物中のラクチドを重合してポリラクチドと重合体との混合物を得ることからなる製造方法。

32. a. 混合物を形の崩れない構造体へ成形する、工程を更に含む請求項31に記載の方法。

33. 残留する単量体の量を検出し、工程(d)の重合を制御して残留単量体を含む混合物を得ることを更に含む請求項31に記載の方法。

34. a. ラクチド単量体、ラクチドオリゴマー、乳酸オリゴマー、乳酸、及びそれらの混合物からなる群から選択された可塑剤を、重合体の混合物へ添加すること更に含む請求項31に記載の方法。

35. a. ポリ乳酸と、

b. 前記ポリ乳酸に改良された衝撃抵抗を与える混合物相溶性重合体、との物理的混合物である混合物からなる自然的に分解可能な組成物。

36. ポリ乳酸が組成物の50~99重量%を占める請求項35に記載の組成物。

37. 混合物相溶性重合体がセグメント化ポリエステルである請求項35に記載の組成物。

38. 混合物相溶性重合体が、ポリブチレン テレフタレート の硬質結晶質セグメントと、ポリエーテルグリコールの軟質長鎖セグメントとのブロック共重合体である請求項37に記載の組成物。

39. a. ポリ乳酸を与え、

b. 衝撃抵抗を増大する混合物相溶性重合体を選択し、そして

c. 工程 (a) 及び (b) の重合体を混合することからなる請求項35に記載の組成物を製造する方法。

40. セグメント化ポリエステルが選択される請求項39に記載の方法。

41. ポリブチレン テレフタレート の硬質結晶質セグメントと、ポリエーテルグリコールの軟質長鎖セグメントとのブロック共重合体、又は天然ゴム及びスチレン・ブタジエン共重合体を選択される請求項39に記載の方法。

42. a. D-ラクチド、L-ラクチド、D, L-ラクチド、及びそれらの混合物からなる群から選択された一種以上のラクチドと、組成物に改良された衝撃抵抗を与える混合物相溶性重合体とを混合し、

b. 工程 (a) のラクチド (単数又は複数) 中の混合物相溶性重合体を加熱して溶解し、溶液を形成し、そして

c. 前記溶液中のラクチド (単数又は複数) を重合する。

ことからなる請求項35に記載の組成物の製造方法。

明 細 書

分解可能なラクチド熱可塑性プラスチック

本出願は、次の八つの米国特許出願から導かれたものであり、それらの優先権を主張するものである：1988年8月に出願された「生物分解可能な (biodegradable) 包装用ラクチド熱可塑性プラスチック (thermoplastics)」と題する米国特許出願 Serial No. 07/229,896; 1988年8月に出願された「結晶ポリスチレンの生物分解可能な代替物」と題する米国特許出願 Serial No. 07/229,939; 1988年8月に出願された「ポリ乳酸混合物」と題する米国特許出願 Serial No. 07/229,894; 1989年3月1日に出願された「分解可能な衝撃性変性ポリラクチド」と題する米国特許出願 Serial No. 07/317,391; 1989年7月31日に出願された「生物分解可能な可機性包装用ラクチド熱可塑性樹脂」と題する代理人書類番号 P F 2767-1; 1989年7月31日に出願された「結晶ポリスチレンの生物分解可能な代替物」と題する代理人書類番号 P F 2771-1; 1989年7月31日に出願された「ポリ乳酸の混合物」と題する代理人書類番号 P F 2772-1; 及び1989年7月31日に出願された「分解可能な衝撃性変性ポリラクチド」と題する代理人書類番号 P F 2781-1。上記出願は全てバテル・メモリアル・インスティテュート (Battele Memorial Institute) に譲渡されている。

技術分野

第一の態様として、本発明は、非分解性プラスチック

(43. 組成物を溶融製造により有用な形態へ製造する工程を更に含む請求項42に記載の方法。

44. セグメント化ポリエステルからなる混合物相溶性重合体を選択することを更に含む請求項42に記載の方法。

45. ポリブチレン テレフタレート の硬質結晶質セグメントと、ポリエーテルグリコールの軟質長鎖セグメントとのブロック共重合体、及び天然ゴム及びスチレン・ブタジエン共重合体又はそれらの混合物からなる群からの混合物相溶性重合体を選択することを更に含む請求項42に記載の方法。

46. c. ラクチド単量体、ラクチドオリゴマー、乳酸オリゴマー、乳酸、及びそれらの混合物からなる群から選択された可塑剤を混合物へ添加すること、を更に含む請求項35に記載の方法。

(例えば、ポリエチレン) が従来使われてきた包装用途に適したL-ラクチド、D-ラクチド、D, L-ラクチド及びそれらの混合物からなる可塑化重合体に関する。第一の態様は、更に可機性フィルム及び他の包装用物品を製造する方法及びその独特な製品に関する。本発明は、通常のプラスチックの特性を有し、然も、生物分解可能な製品を製造するのに利用される。

第二の態様として、本発明は、配向可能なポリスチレン即ちOPSとして時々知られている結晶ポリスチレンの、代替物即ちその代わりになるものである材料及びその製造方法を開示する。この材料はOPSの代替物であるが、約1年の期間で環境中で生物によって分解されるポリエステルからなる。この材料はD-乳酸又はL-乳酸、及びD, L-乳酸から製造された重合乳酸からなるポリエステルである。二つの重合単量体単位の比率、工程処理、及び或る場合には或る助剤によって、OPS代替物に要求される条件に必要な正確な物理的性質が決定される。例えば、L-乳酸/D, L-乳酸が約90/10の比率では、重合乳酸 (PLA) は無色透明で非常に堅く環境条件によく作用される熱可塑性プラスチックである。包装用プラスチックとしての目的に用いると、PLAは、環境中に放置しておくとうっくり生物分解し、環境的に無害の生成物になる。この無害な消滅は、プラスチックによる環境汚染の大きくなりつつある問題を少なくするのに役立つことができる。

第三の態様として、本発明は、従来の熱可塑性プラスチックとポリ乳酸とを混合することに関する。これによって新規で自然的に (environmentally) 分解される熱可塑性プラスチックが与えられる。自然的に分解可能な熱可塑性プラスチックは広範な用途で有用である。

第三の態様は、更に可塑性フィルム及び他の包装用物品の製造方法、及びその独特な生成物にも関する。本発明は、有用なプラスチックの特性を有し、然も、自然的に分解可能な製品を製造するのに利用される。

本発明の第四の態様は、ポリラクチドと、相容性のあるエラストマーとを混合することに関する。これによって、衝撃性変性ポリスチレンが用いられる用途を含めた広範な用途に有用な耐衝撃性変性ポリラクチドが与えられる。

第四の態様は、更に包装用物品の製造方法及びその独特な製品に関する。本発明は、有用な耐衝撃性プラスチックの特性を有し、然も、自然的に分解可能な製品を製造するのに利用される。

背景技術

膨大な量の廃棄プラスチック包装用材料に対する解決法として自然的に生物分解可能な包装用熱可塑性プラスチックが要求されている。1987年の米国でのプラスチック販売量は 53.7×10^{10} lbであり、その内の 12.7×10^{10} lbが包装用プラスチックとして報告されている。このプラスチックのかなりの量が捨てられ、風景を壊し、海洋生命

への脅威となるプラスチック汚染になっている。死亡推定値は、1年間海鳥 $1 \sim 2 \times 10^6$ 及び海洋哺乳動物100,000程の大きな範囲になる。

包装用プラスチック廃棄に伴われる更に別な問題は、埋立て地用の場所が次第に少なくなっていることである。殆どの主要都市は1990年代の初期までに固体廃棄物を捨てるのに利用できる埋立て地を使用し尽くすであろうと推定されている。プラスチックは固体廃棄物の約3重量%及びその体積の約6体積%を占める。

慣用的プラスチックの一つの他の欠点は、それらが最終的には石油から誘導され、そのことがプラスチックを外国原油の輸入と言う不安定性に依存したものにしていることである。一層良好な供給原料は、再生可能な国内資源から誘導されたものであろう。

しかし、包装用プラスチックを使用する大きな理由が存在する。それらは、製造し易く特定の製品単位を満たすことができる魅力的な包装の形で人目を引く美的品質を与える。包装は清潔性、保存安定性、及び内容物を調べるができる透明性の如き希望の品質を維持する。これらの包装はそれらの製造コストが低く、化学的に安定なことでも知られている。しかし、この安定性はプラスチックの寿命を長くすることになり、その結果その使用期間が終わった時廃棄された包装物は計算できない位長い期間環境中に存在し続ける。

乳酸の重合体及び共重合体は、生物適合性 (bio-

compatible) で生物による分解可能な熱可塑性物であるため、独特な材料としてかなり前から知られている。これらの重合体は、数カ月から1年の期間に亘って加水分解により動物生体中で100%真に生物分解可能な、環境条件によく作用される熱可塑性プラスチックである。湿潤環境中では、それらは数週間後に劣化を見せ始め、土壌又は海水中に放置しておく約1年間で消失する。分解生成物は乳酸、二酸化炭素及び水であり、それらは全て無害である。

実験的には、乳酸は、その環式二量体、ラクチドへ転化し、それは重合のための単量体になる。乳酸は、穀物澱粉又はコーンシロップの如き安価な供給原料から入手でき、或はエチレンの如き石油化学原料から入手することが可能である。ラクチド単量体は、プラスチック製造業者によく知られた一般的方法である触媒による熔融重合により澱粉へ簡単に転化される。中間単量体から重合を行うことにより澱粉組成を自由に变化させることができる。分子量は容易に調節することができる。特定の性質を生ずるように組成を変えることができる。

グリコリド、ラクチド、及びラクトンの如き種々の環式エステル単量体の重合体及び共重合体は多くの特許及び科学的刊物に記載されている。初期の特許には乳酸、ラクチド、又はそれらの両方を重合する方法が開示されているが、良好な物理的特性を有する高分子量重合体は得られておらず、重合体生成物は脆く粘性材料であり、

良好な物理的性質は持たない。例えば、米国特許第1,995,970号；第2,362,511号；及び第2,683,136号明細書参照。ラウエ (Lowe) による米国特許第2,668,162号明細書は、初めて純粋グリコリド及びラクチドを用いてラクチドの高分子量重合体及び共重合体を得ることを教示している。ラクチドは乳酸のジラクトンであり、乳酸の内部エステルである。ラクチドが形成された時、副生成物の水を除去し、次にラクチドを開環して高分子量の線状ポリエステルへ重合することができ、面倒な縮合法を用いる必要はない。ラクチドとグリコリドの共重合は、単独重合体に比較して熱可塑性プラスチックに改良された加工性及び耐性を与える。優れた物理的性質を持つ重合体及び共重合体は、中間体ラクチドを用いてPLAを形成することにより得られている。ラウエの特許に記載されているラクチドとグリコリドとの共重合体は、強く、透明で、冷間引張り及び延伸可能であり、110℃で形の崩れないフィルムに形成することができる。

その特許及び他の文献の同様な記載は、時々吸収性と呼ばれる生物適合性で生物分解可能な繊維及び補綴用品に作ることができる非常に強く結晶質で配向した堅い重合体を生ずるよう、ラクチドを重合及び共重合する方法を開発している。それら重合体は加水分解により徐々に消失する。例えば、米国特許第2,703,316号；第2,758,987号；第3,297,033号；第3,463,158号；第3,531,561号；第3,620,218号；第3,636,956号；

第3,736,646号; 第3,197,499号; 第3,839,297号;
第3,982,543号; 第4,243,775号; 第4,438,153号;
第4,496,446号; 欧州特許出願0146398、国際出願WO
86/00533、及びドイツ特許公開2,118,127参照。

これらの重合体を生体臨床医学用ファスナー、ねじ、
釘、ピン、骨板のための堅い外科用材料として使用する
ことを教えた他の特許がある。例えば、米国特許第
3,739,773号; 第4,060,089号; 及び第4,279,249号参照。

ラクチド及び(又は)グリコリドの重合体及び共重合
体と、生物活性化物質との混合物を用いた放出制御用品
が開示されている。例えば、米国特許第3,773,919号;
第3,887,699号; 第4,273,920号; 第4,419,340号; 第
4,471,077号; 第4,578,384号; 第4,728,721号; R.G.シ
ンクレア(Sinclair)、Environmental Science & Tech
nology, 7(10), 955(1973); R.G.シンクレア、1978年
第5回生物活性材料放出制御に関する国際会議予稿集
(Proceedings, 5th International Symposium on
Controlled Release of Bioactive Materials) 5.11 &
8.2、(アクロンプレス大学)参照。ラクチド重合体及
び共重合体のこれらの用途では、既述可能な丈夫でガラ
ス状の材料を必要とし、熱可塑性包装用材料としての明
確な用途のための物理的性質は開示していない。

従来の文献には、明白な包装用途にラクチド共重合体
を用いることについて脱々か言及されている。例えば、
ラウエによる上記特許には、ラクチドとグリコリドとの

共重合体からなる透明で形の崩れないフィルムが言及さ
れている。米国特許第2,703,316号明細書には、粘性を
持ち配向可能なフィルム形成体としてラクチド重合体が
記載されている。粘性を持ち、可塑性で強く、脆いか又
は可塑性の「包装用紙」が開示されている。しかし、可
塑性を得るためには、ポリラクチドは揮発性溶媒で湿潤
させなければならず、さもないと堅くて脆い重合体を得
られている。ラクチド単量体は120℃より高い融点を有
するものとして特定化されている。L-ラクチド単量体
は95℃で溶融し、D、L-ラクチドは128℃で溶融する。
これは、柔軟性を得るためにラクチド重合体を特別に変
性することを教えた従来技術の例の一つである。例えば、
米国特許第3,021,309号明細書には、ラクチドをD-バレ
ロラクトン及びカプロラクトンと共重合し、ラクチド重
合体を変性し、粘性で白色の結晶固体を得ている。ラク
チド組成物を用いず、カプロラクトンと2,4-ジメチ
ル-4-メトキシメチル-5-ヒドロキシペンタン酸と
の共重合体だけを用いた軟質で固体の共重合体組成物が
言及されている。米国特許第3,284,417号明細書は、エ
ラストマー及び発泡体を製造するための中間体及び可塑
剤として有用なポリエステル製造に関する。この特許
はラクチドを排除し、希望の中間体を得るためのε-カ
プロラクトンの如き7-9員環ラクトンを含む組成物
を用いている。抗張力、モジュラス、或は伸び%のデー
ターは与えられていない。米国特許第3,297,033号明細

書は、重合糸に通した繊維へ配向することができる不透
明材料を製造するのに、グリコリド及びグリコリド・ラ
クチド共重合体を使用することを教示している。そこには
「可塑剤は結晶性を阻害するが、スポンジ及びフィルム
には有用である」と述べられている。これらの記載から、
ラクチド重合体及び共重合体は可塑化されていない
と堅いことは明らかである。このことは米国特許第
3,736,646号明細書についても当て嵌まり、ラクチド・
グリコリド共重合体は塩化メチレン、キシレン又はトル
エンの如き溶媒を使用することにより軟化されている。
米国特許第3,797,499号明細書では、吸収性重合糸のた
めの延伸繊維で一周大きな可塑性を持つものとしてL-
ラクチドとD、L-ラクチドの共重合体が引用されてい
る。これらの繊維は約20%の伸び%と共に50,000psiよ
り大きな強度を有する。モジュラスは約 1×10^4 psiであ
る。これらは、重合糸としてのそれら用途を反映して、
最も可塑性の包装用組成物と比較して依然として極めて
堅い組成物である。米国特許第3,844,987号明細書には、
セルロース性材料、大豆粉末、米穀、醸造酵母の如き天
然に基する生物分解性生成物と、生物分解性重合体との
混合物及びグラフトを、種子の発芽及び成長育苗のため
の媒体を入れる容器の如き製造物品のために使用する
ことが記載されている。これらの製造物品は包装用途に
は適さない。

米国特許第4,620,999号明細書には、3-ヒドロキシ

ブチレートの重合体と、3-ヒドロキシブチレート/3-
ヒドロキシバレレート共重合体とからなる生物分解性
使い捨て組成物が記載されている。比較として乳酸は
2-ヒドロキシプロピオン酸である。米国特許第
3,912,543号明細書は、可塑性を得るためにラクチド共
重合体と共に可塑剤として揮発性溶媒を用いることを教
示している。米国特許第4,045,418号及び第4,057,537号
明細書は、可塑性を得るためにはL-ラクチド又はD、
L-ラクチドであるラクチドとカプロラクトンとの共重
合を利用している。米国特許第4,052,918号明細書は、
吸収性重合糸のための結び目結合及び結び目安全性を改
良するためにポリ(p-ジオキサノン)を使用することを
教示している。米国特許第4,317,769号及び第4,526,695
号明細書には、変形することはできるが上昇させた温度
でのみ可能なラクチド及びグリコリド重合体及び共重合
体を使用することが記載されている。欧州特許出願
0108933は重合糸材料として教示されている三ブロック
共重合体を得るために、グリコリド共重合体をポリエチ
レングリコールで変性することを用いている。前に述べ
た如く、発散性揮発性溶媒、又は他のモノマー材料で
ある可塑剤によってのみラクチド重合体の可塑性が得ら
れるという強い合意が存在する。

L-ラクチドとD、L-ラクチドの共重合体は従来か
ら知られているが、引用文献は可塑性が固有の物理的性
質ではないことを認めている。米国特許第2,758,987号

明細書には、透明で強い配向可能なフィルムへ溶融プレスすることができるものとしてレー又はD、レーラクチドの単独重合体が記載されている。ポリレーラクチドの性質は次のように与えられている：抗張力、21,000 psi；伸び％、23％；引張りモジュラス、710,000 psi。ポリD、レーラクチドの性質は次の通りである：抗張力26,000 psi；伸び％、48％；及び引張りモジュラス、260,000 psi。レーとD、レーラクチドの共重合体、即ちレーとD、レー乳酸の共重合体は重量で50/50混合物についてのみ記載されている。粘着点 (tack point) 特性だけが与えられている（実施例3）。大きな強度を出させるためには一つの対掌（光学活性、例えばレーラクチド）単量体物質が好ましいと主張されている。 α -ヒドロキシカルボン酸のビード重合を開示している米国特許第2,951,828号明細書には、レーラクチド及びD、レーラクチドの単独重合体の外に、75/25、50/50、及び25/75の重量比のレーラクチド/D、レーラクチド共重合体が例示されている。共重合体は110~135℃の軟化点を有する。ビード直径及び110~135℃の範囲の軟化点に関する物理的性質を除くと、堅さ及び可塑性に関する他の物理的性質のデータは与えられていない。米国特許第3,636,956号及び第3,797,499号明細書には、95/5、92.5/7.5、90/10、及び85/15重量比のレーラクチド/D、レーラクチド共重合体が引用されている。それらは延伸繊維からのフィラメントとして評価されており、

50,000 psiを超える抗張力、 1×10^4 のモジュラス、及び約20％の伸び％を有する。可塑性を与えるために、上記米国特許第3,636,956号明細書の場合と同じ可塑剤が用いられている。ドイツ特許公開2,118,127には、90/10、レーラクチド/D、レーラクチド共重合体として純白の明らかに結晶質の重合体が言及されている。この重合体についての物理的性質は与えられていない。その特許は外科用素材としての使用を示している。

米国特許第3,297,033号；第3,463,158号；第3,531,561号；第3,636,956号；第3,736,646号；第3,739,773号；及び第3,797,499号明細書は、全て繊維及び適合系材料に適した強い結晶質の配向可能な重合体であるラクチド重合体及び共重合体を開示している。これらの記載は、高度に結晶質の材料を用いることを暗示しており、それらは延伸及びアニリングにより配向され、典型的には、50,000 psiより大きな抗張力及び1,000,000 psiより大きな引張りモジュラスを得ている。種々の成形物品への形成性は言及されているが、配向されていない押出し物の物理的性質及び成形は言及されていない。例えば、米国特許第3,636,956号明細書には、90/10重量比のレーラクチド/D、レーラクチドの製造が暗示されており、延伸配向繊維が言及されている。しかし、この記載では大きな結晶性及び延伸繊維強度のために純粋なレーラクチド単量体を用いるのが好ましいとされている。

米国特許第3,797,499号明細書には、95/5重量比の

レーラクチド/D、レーラクチドの共重合が暗示されている（実施例5）が、その材料はフィラメントへ形成されている。第5欄1行で、シュナイゲル (Schneider) は、本発明で与えられている範囲の向上した性質に反することを教示している。三酢酸グリセリル、安息香酸エチル及びフタル酸ジエチルの如き可塑剤が用いられている。

米国特許第3,736,646号；第3,773,919号；第3,887,699号；第4,273,920号；第4,471,077号；及び第4,578,384号明細書には、生物適合性で生物分解可能な持続性薬剤放出マトリックスとしてラクチド重合体及び共重合体を使用することが教示されている。この場合もフィルム押出し又は成形の如き通常の熱成形法による重合体の物理的性質は言及されていない。

特に興味のあるものとして、米国特許第4,719,246号明細書には、レーラクチド、D-ラクチドの単独重合体、それらの重合体又は混合物；及びレーラクチド又はD-ラクチドと少なくとも一種類の非ラクチドモノマーとの共重合体を混合することが教示されている。混合は、ポリ（レーラクチド）及びトリ（D-ラクチド）の相互作用を及ぼすセグメントを有する組成物を生成させることを目的としている。

カナダ特許第808,731号明細書には、第II族の二価金属が構造体の一部分になっているレーとD、レーラクチドの共重合体が言及されている。90/10、レーラクチド

/D、レーラクチド共重合体（実施例2）及びレーラクチド単独重合体は「フィルム及び繊維に適している」として記述されている。90/10共重合体はスノーホワイト共重合体として記述されており、レーラクチド単独重合体は透明フィルムへ成形することができる。（一層結晶質の重合体は不透明か又はスノーホワイト材料になるはずであり、それは単独重合体である）。その特許は「本発明の新規なポリラクチドがラクテートの形で融媒の金属成分を含んでいると言うことは重要であると考えられる」と記述している。更に、「ポリラクチドは、慣用的熱可塑性樹脂製造方法により製造されるフィルム及び繊維の製造に利用できる」と記載されている。フィルムの強度及び可塑性については物理的性質のデータは与えられていない。

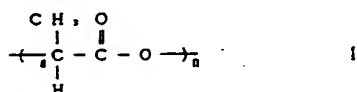
カナダ特許第863,673号明細書には、97/3、95/5、92.5/7.5、90/10、及び85/15のレーラクチド/D、レーラクチド比のレーラクチドとD、レーラクチドとの共重合体組成物が記載されている。これらは全て外科用の延伸フィラメントとして特徴を有する。抗張力は約100,000 psiで高く、伸びは約20％であり、可塑剤は可塑性を達成すると言及されている。15重量％より少ないD、レーラクチド組成物が特許請求されている。

カナダ特許第923,245号明細書には、レーラクチドとD、レーラクチドとの共重合体が記載されている（実施例15）。90/10共重合体はスノーホワイト色のポリラク

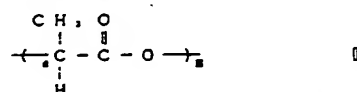
チドであると記載されている。その特許の方法で製造されるポリラクチドは、慣用的熱可塑性樹脂製造方法で製造されるフィルム又は繊維の製造に用いることができる」と述べられている。

米国特許第4,719,246号明細 には、ポリ(S-ラクチド)及びポリ(R-ラクチド)、それらの混合物の重合体として言及されているポリ(L-とポリ(D-ラクチド)の単純な混合物、及びL-ラクチド又はD-ラクチドと少なくとも一種類の非ラクチドモノマーとの共重合体を使用することが教示されている。実施例は全て物理的混合物である。ラセミ体化合物形成による「かみ合い(interlocking)」主幹の特別な性質(E.L.エリール(Eliel)「炭素化合物の立体化学」(Stereochemistry of Carbon Compounds) McGraw-Hill, 1962, 第45頁)。ラセミ体化合物はかみ合った鎖構造からなり、即ちD型とL型(即ちRとS)が互いに極性力により結合している。このことは、D対D(又はL対L)力がD対L力より小さいか又は大きいかによって結晶融点の低下又は上昇を引き起こすことになる。その効果を増大するために重合体ラセミ体化合物に要求されている(また米国特許第4,719,246号第4欄48行に述べられている)ことは、単独重合体であるか、DとLの両方の鎖長が長いことである。これらの構造体の対称性又は規則性が大きいことにより、非常に規則的な極性力によりそれらを一緒に結合させるか又はかみ合わせるができる。なぜなら、

及びD、L-ラクチドの単独重合体、及びそれらの混合物の共重合体は、通常の自然的に分解しないプラスチックの性質(例えば、ポリエチレン等の性質)に似せることができる、よく環境条件に作用される(well behaved)熱可塑性プラスチックとしての用途を有すると言うことである。この組成物は次の式:



を有し、ラクチド、乳酸、乳酸のオリゴマー、及びそれらの混合物からなる群から選択された可塑剤でよく可塑化される。乳酸のオリゴマーは更に式II(式中、nは整数であり、 $2 \leq n < 75$ である)によって表されるのが好ましい。しかし、nは $2 \leq n \leq 10$ であるのが好ましい。可塑剤は重合体の2~60重量%を占めるのが好ましい。重合体はL-ラクチド、D-ラクチド、メソD、L-ラクチド、及びそれらの混合物からなる群から選択されたラクチド単量体から誘導することができる。nは $150 \leq n \leq 20,000$ であるのが好ましい。



ラクチド単量体は重合体の5~40重量%の量で存在することができるが、ラクチドオリゴマー又は乳酸及びそのオリゴマーは2~60重量%の量で存在していてもよい。

それらは同じか又は鎖構造だからである。このことはかなりの結晶性をもたらす。ラセミ体化合物の分野は古典的の化学にまで戻る長い歴史を持つ。

米国特許第4,661,530号明細書には、ポリ(L-乳酸)及び(又は)ポリ(D、L-乳酸)、及びセグメント化ポリエステルウレタン又はポリエーテルウレタンの混合物が記載されている。外科での復元で生物学的組織及び器官の合成代替物として有用な生物分解性材料が形成されている。

可塑剤としてラクチド単量体、乳酸、又は乳酸又はラクチドのオリゴマーを用いることによりラクチド重合体が可塑性で高度に極性な組成物にすることができることは従来技術のどこにも記載されていない。従来の組成物の中で、熱可塑性重合体工業の充分規定された包装需要に適しているものは一つもない。

一つの熱可塑性プラスチックと他のものとの性質を併合することは予測できないものであることは当業者によって認められるであろう。例えば、結晶性ポリスチレン又はOPSに関して、OPS級の製造及び最終用途の規格に合致するように何年にも亘って開発されてきたポリスチレンの満足すべき性能についての厳しい条件が存在する。

本発明の簡単な記述

本発明の一般的教示、及び第一の態様は、ラクチド単量体(単数又は複数)、乳酸、又はラクチド又は乳酸のオリゴマーで可塑化されたL-ラクチド、D-ラクチド、

この組成物は、可塑性、透明性、及び靱性の如きポリエチレンの望ましい特性の多くを与える。

更に生物分解可能な組成物を製造するための方法が与えられる。その方法は、一種類以上のラクチド単量体及び触媒を混合、加熱、及び溶解する工程; 溶液の単量体を重合して、重合を完了する前にその重合反応を停止させるのに充分な低い温度で重合体を形成する工程; 単量体の水準を検査する工程; 及び重合を完了させる前に単量体の量を検査によって決定し、反応を停止させ、それによって未反応単量体を重合体中に一緒に取り込めるようにする工程; の諸工程を含む。

更にポリ乳酸の可塑化重合体を製造する方法が与えられ、その方法は、一種類以上のラクチド単量体及び触媒を混合、加熱、及び溶解し; 溶液の単量体を重合して、反応を停止することなく重合体を形成し、そして可塑剤を重合体中へ配合することからなり、前記可塑剤はD-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、乳酸、乳酸のオリゴマー、及びそれらの混合物からなる群から選択される。

本発明の第二の態様は、自然的に生物分解される組成物を製造するための方法、及び式Iのポリ乳酸単位を有するポリスチレン代替物として有用な自然的に生物分解可能な組成物を含み、該式中、nは75~10,000の整数であり、α炭素はD-又はL-単位が優勢なL-及びD-形態物の混合物であり、前記重合体は85~95重量部のL-

ーラクチド又はD-ラクチド、及び15〜5重量部のD、L-ラクチドから製造され、未反応重合体は少なくとも5000psiの抗張力、少なくとも100,000psiの接線モジュラス、0.1〜5重量%の分散可塑剤を有する。

本発明の第三の態様は、自然的に分解可能な組成物を製造する方法を教示するものであり、その自然的に分解可能な組成物は、ポリ乳酸の物理的混合物；及びエチレンテレフタレートの重合体、スチレン、エチレン、プロピレン塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレート、それらの物理的混合物の重合体又は共重合体からなる群から選択された一種以上の重合体からなる。

第四の態様は自然的に分解可能な組成物を製造する方法を教示するものであり、ポリ乳酸の物理的混合物と、混合組成物に改良された衝撃抵抗を与える混合物相容性エラストマーとの混合物からなる自然的に分解可能な組成物が開示される。そのようなエラストマーは、例えば、ポリブチレンテレフタレートの硬質結晶性セグメントと、ポリエーテルグリコールの軟質長鎖セグメントとのブロック共重合体であるセグメント化ポリエステルであるハイトレル (Hytrel) (商標名) でもよい。一つの例は、商標名ハイトレル4056 (デュポン) セグメント化ポリエステルとして知られている。

図面の簡単な説明

第1図は、組成物中の可塑剤としてのラクチドの%と

抗張力との間の関係を示すグラフである。

第2図は、組成物中の可塑剤としてのラクチドの%と弾性モジュラスとの間の関係を示すグラフである。

第3図は、組成物中の可塑剤としてのオリゴマーの%と抗張力との間の関係を示すグラフであり、曲線Aは90/10共重合体、曲線Bは92.5/7.5共重合体に対応するものである。

第4図は、組成物中の可塑剤としてのオリゴマーの%と弾性モジュラスとの間の関係を示すグラフであり、曲線Aは90/10共重合体、曲線Bは92.5/7.5共重合体に対応するものである。

第5図は、実施例5Bのアニールしてない90/10のL-ラクチド/D、L-ラクチド共重合体の示差熱分析 (DSC) のプロットを例示した図である。

第6図は、実施例5Bの材料の70℃で100分間維持した後のDSCを例示した図である。

第7図は、実施例5Bの材料の185°Fで一晩アニールした後のDSCを例示した図である。

第8図は、5%の乳酸カルシウムと混合された実施例5Bの材料のDSCを例示した図である。

第9図は、実施例8Bの場合のように製造されたラクチド重合体及びポリスチレンの貯蔵速度特性対海陸粘度を示した図である。

第10図は、実施例8Bの共重合体のDSCを例示した図である。

第11図は、実施例8B共重合体に添加されたL-ラクチド単独重合体についてのDSCを例示した図である。

第12図は、実施例8Bの共重合体とL-ラクチド単独重合体からなる実施例23の混合組成物についてのDSCを例示した図である。

第13図は、5重量%のポリスチレンと混合した90/10のL-ラクチド/D、L-ラクチド共重合体の示差熱分析 (DSC) のプロットを例示した図である。

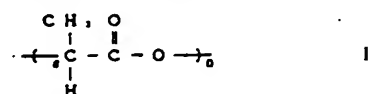
本発明の詳細な記述及び好ましい態様

第一の一般的態様

ここに記載される自然的に生物分解可能な組成物は、環境中に許容出来、適合できる材料へ完全に分解することができる。分解の中間生成物は、乳酸、及びラクチド又は乳酸の短鎖オリゴマーであり、それらは極めて多量の生物によって容易に代謝される広く分布した天然に産する物質である。それらの自然の最終分解生成物は二酸化炭素と水である。少量の他の物質、充填剤或は増量剤を含むものの如きこれら組成物と同等の意図されたものも、適当に材料を選択することにより完全に自然的に分解することができる。ここでの組成物は環境的に許容出来る材料を与える。なぜなら、それらの物理的劣化及び分解は、それらによって置き換えられる慣用的非分解性プラスチックよりも速かに迅速に且つ完全に行われるからである。更に、組成物の全て又は大部分がポリ乳酸及び(又は)乳酸から誘導されたラクチド又はオリゴマ

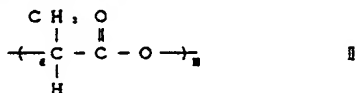
ーなので、残留物は残らないか、又は一層ゆっくり分解する残留物のほんの僅かな部分しか残らないであろう。この残留物は本体生成物よりも大きな表面積を持ち、一層速い分解速度を持つことが期待されるであろう。

本発明の一般的適用により、本発明の第一の一般的態様が与えられる。D-ラクチド、L-ラクチド、D、L-ラクチドの単独重合体、同様に、D-ラクチド、L-ラクチド；D-ラクチド、D、L-ラクチド；L-ラクチド、D、L-ラクチド；及びD-ラクチド、L-ラクチド、D、L-ラクチド；の共重合体は全て、ラクチド単量体、乳酸、ラクチドのオリゴマー、乳酸のオリゴマー、及びそれらの混合物によって可塑化されると、本発明で有用な材料を生ずる。可塑剤は、重合が完了する前に反応を停止することにより生成させてもよい。ラクチド単量体 (D-ラクチド、L-ラクチド、D、L-ラクチド、又はそれらの混合物)、乳酸、ラクチドのオリゴマー、乳酸のオリゴマー、及びそれらの混合物からなる任意的に付加的な可塑剤を重合体に加えてもよい。重合体は次の式によって定義される：



式中、nは重合度 (繰り返し単位の数) であり、重合体を製造するのに用いられた単体の不完全な重合により誘導された可塑剤で可塑化される。可塑剤が重合体とよ

く一体化される程、その特性は良くなる。もし望むならば、付加的単量体又はオリゴマーを、組成物中に残っている残留単量体又はオリゴマーに追加してもよい。可塑剤として有用な乳酸のオリゴマーは更に式Ⅱによって定義され、式中、 n は整数であり、 $2 \leq n < 75$ であるが、好ましい範囲は $2 \leq n \leq 10$ である。



L-ラクチド、D-ラクチド、及びD、L-ラクチドの割合は、可換性熱可塑性プラスチックを得るのに限定的なものではない。L-ラクチド、D-ラクチド及びD、L-ラクチドの部は、単重合体又は共重合体を形成させるのに広い重量比に互って変えることができる。本発明に従って用いられるラクチド単量体は市販されており、従って、単量体反応物自体或はそれが製造される方法はいずれも本発明の一部を構成するものではない。

D-ラクチドはD-乳酸のジラクトン、又は環式二量体である。同様にL-ラクチドはL-乳酸の環式二量体である。メソD、L-ラクチドはD-及びL-乳酸の環式二量体である。ラセミ体D、L-ラクチドは及びL-ラクチドの混合物からなる。ここで単独で用いた時の用語「D、L-ラクチド」はメソD、L-ラクチド又はラセミ体D、L-ラクチドを含むものとする。

文献に報告されたラクチドを製造するための方法の一

炭水化物生成物、副生成物又は廃棄物の直接発酵により合成的に製造することができる。D、L-ラクチドは144の分子量を有する白色粉末である。もし不純な市販生成物を本発明に従って用いる場合には、無水メチルイソブチルケトンによる再結晶化によりそれを精製するのが好ましい。90~130℃で溶解するどろどろの半固体からなるそのような市販生成物は、メチルイソブチルケトンにより再結晶化し、木炭を用いて脱色する。そのような再結晶化を3回行なった後、生成物を窒素気流中減圧で8~24時間蒸過で回転乾燥をする。このようにして得られた純白の結晶は115~121℃で溶解するD、L-ラクチド混合物からなる。

本発明による組成物を製造する際、閉じた減圧容器中で、18個までの炭素原子を有するカルボン酸の錫エステルの存在下で液相中で反応を行うのが好ましい。しかし、組成物は、例えば窒素の如き不活性ガスにより遮蔽された重合装置で大気圧力で製造することもできる。もし重合を酸素又は空気存在下で行うと酸色の発生が起き、分子量及び抗張力の低下が起きる。その方法は、重合が後期段階で遅やかになり、粘潤な重合体溶解物中に残留単量体を取り込まれるような温度で行うことができる。この目的にとって好ましい温度は、一般に純粋L-ラクチドと純粋D、L-ラクチドとの融点の間、即ち95~127℃の間にある。本発明の範囲を何ら限定したくないが、現在約129℃より低いと次のことが起きると考え

つは、高真空中で乳酸を脱水することである。生成物を高温及び低圧で蒸留する。ラクチド及びそれらの製造は次のものに論じられている：W.H.カローザス、G.L.ドロー及びW.J.ジョンソン(J. Am. Chem. Soc. 54, 761-762 (1932)); J.ゲイ・ルサック及びJ.ペラウズ(Ann. 7, 43 (1833)); C.A.ピショフ及びP.ウォルデン(Chem. Ber. 26, 263 (1903); Ann. 279, 171 (1904)); ハインリッヒ・バイク(ドイツ特許267,826 (1912); Chem. Abstr. 8, 554, 2034 (1914))

任意的な活性酸は、細菌類*Lactobacillus*、例えば、*Lactobacillus delbrueckii*, *L. salivarius*, *L. casei*等の多くの菌株を用いて殆どの非毒性炭水化物生成物、副生成物又は廃棄物の直接発酵により製造することができる。任意的な活性酸は、亜鉛アンモニウム塩、又はその塩とモルフィンの如きアルカロイドによりラセミ体混合物を分解除することにより得ることもできる。L-ラクチドは144の分子量を有する白色粉末である。もし不純な市販生成物を本発明に従って用いる場合には、無水メチルイソブチルケトンによる再結晶化によりそれを精製するのが好ましい。純白のL-ラクチド結晶は96~98℃で溶解する。

D、L-ラクチドの製造で用いられるD、L-乳酸は市販されている。D、L-乳酸は、ラクトニトリル(アセトアルデヒドシアノヒドリン)の加水分解、又は細菌類*Lactobacillus*の多くの菌株を用いて殆どの非毒性

られる：

1. L-ラクチド及びD、L-ラクチド単量体のラクチド単量体混合物は溶解して共融混合物を形成し、それは溶解して、一種、二種、又は三種の単量体のよく混合された溶液である易動性の液体になる。

2. 液体溶解物は触媒により重合し、次第に粘潤になる溶液を形成し、最終的には未反応単量体が、明確な不均質相ではなく、溶液として重合体中に一緒に取り込まれる。単量体はもはや反応することができない。なぜなら、反応は極めて拡散によって促進され、重合体の低濃度の活性末端基と接触することができないからである。

3. 重合は止まるか又はかなり遅くなり、その結果高温で単量体と重合体との混合物は固溶体となり、可塑性、透明性及び可換性を組成物に与える。

4. 触媒は活性を失い、そのため後の溶解製造で重合を再び開始させることはない。

5. 可塑化された組成物は極めて安定である。なぜなら、残留単量体は非常に高い沸点を持ち、例えば、ラクチドの沸点は8トールで142℃であり、開鎖互変異性体ポリラクチドにしっかりと伴われているからである。

別法として、本方法は、L-ラクチドの融点と200℃との間の温度で行なってもよく、乳酸又はラクチドを後で別の処理工程として重合体中へ溶解又は溶融混合する。200℃より高い温度は、共重合体が劣化する傾向があるので望ましくない。95~200℃の範囲で温度を上昇させ

ると、一般に重合速度が増大する。良好な結果は、約110℃～160℃の温度でL-ラクチドとD、L-ラクチドとの混合物を加熱することにより得られている。

本発明に従って用いられる触媒は、18個までの炭素原子を有するカルボン酸のエステルである。そのような酸の例には、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、バレリアン酸、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、及び安息香酸がある。良好な結果は酢酸第一級及びカプリル酸第一級を用いて得られている。

触媒は通常の触媒として有効な量で用いられる。一般にL-ラクチドとD、L-ラクチドとの全重量に占むべき約0.001～約2重量%の範囲の触媒濃度が適切である。約0.01～約1.0重量%の範囲の触媒濃度が好ましい。良好な結果は、触媒濃度が約0.02～約0.5重量%の範囲にある時得られている。特定の場合の触媒の正確な量は、用いられる触媒及び時間及び温度を含めた操作変数に大きく依存する。正確な条件は当業者によって容易に決定することができる。

重合工程の反応時間それ自体は、反応温度、特定の触媒、触媒量、液体ビヒクルが用いられるか否かを含めた他の反応変数により支配される。反応時間は、用いられる特定の一連の条件により、数分から数時間、或は数日まで変わることがある。単量体混合物の加熱は、希望の水準の重合が検出されるまで続けられる。重合の水準は

残留単量体の分析により決定することができる。前に述べた如く、反応温度は、単量体の配合を促進し、重合反応器から直接出てくる可塑化組成物を与えるように選択することができる。反応は、希望の可塑化を達成するのに望ましい重合体へ単量体を転化させた組成物になった時に停止させることができる。本発明の好ましい態様として、達成しようとする可塑化により約2～10%のラクチドを未反応のままに残す。

一般に、活性水を含まない不純物を存在させないで重合を行うのが好ましい。なぜなら、そのような不純物が存在すると、触媒を不活性化し、且つ又は誘導時間を増大する傾向があるからである。実質的に無水の条件で重合を行うことも好ましい。

本発明の共重合体は、塊状重合、懸濁重合、又は溶液重合により製造することができる。重合は、例えば、芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の如き通常液体の不活性有機ビヒクル；アニソール、エチレングリコールのジメチル及びジエチルエステルの如き酸素化有機化合物；ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、アルキルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン等の如き開鎖、環式及びアルキル置換環式飽和炭化水素を含めた通常液体の飽和炭化水素；の存在下で行うことができる。

重合反応はバッチ式、半連続式、或は連続式で行うことができる。後の重合のためのラクチド単量体反応物及

び触媒を調製する際、それらは既知の重合法に従いどのような順序で混合してもよい。例えば、触媒を単量体反応物のいずれかに添加し、然る後、触媒含有単量体を他方の単量体と混合してもよい。別法として、単量体反応物を互いに混合し、次にその反応混合物へ触媒を添加してもよい。もし望むならば、触媒を通常は液体の不活性有機ビヒクルに溶解又は懸濁させてもよい。もし望むならば、単量体反応物を、不活性有機ビヒクル中に入れた溶液又は懸濁物として、触媒、触媒溶液又は触媒懸濁物へ添加してもよい。更に別法として、触媒及び単量体反応物を反応容器に同時に添加してもよい。反応容器には慣用的熱交換器及び（又は）混合装置を配備してもよい。反応容器は重合体製造分野で通常用いられているどのような装置でもよい。例えば、一つの適当な容器はステンレス鋼容器である。

L-ラクチド、D-ラクチド、メソD、L-ラクチドの比率により本発明に従って製造される自然に生物分解される組成物は、慣用的製造法で製造されるフィルム、繊維、成形物及び複層体の如き製造物品に利用することができる。これらの製造物品は、自然に分解することができる一般的なプラスチックに置き換えることができる非医療的用途、即ち、生体外の用途に用いることも考えられている。

例えば、フィラメントは共重合体を紡糸口を通して溶解押出しすることにより形成される。フィルムは、生物

分解可能な組成物の溶液を注型し、次に加熱板を有する水圧プレス中で固体の生物分解可能な組成物をプレスするか、又はグイスに通して押出して薄膜を除去することにより形成される。

本発明の共重合体から成形物を製造するのに、ゆっくりした冷却及び急冷を含む種々の方法を用いることができる。

本発明の組成物と同等な意図されるものは、少量の他の材料を含むものである。もし望むならば、架橋剤、他の可塑剤、着色剤、充填剤等を添加することにより本発明で製造される共重合体を変性してもよい。

架橋はクメンヒドロペルオキシドの如き遊離基開始剤と組成物とを混合し、次に上昇させた温度で成形することにより行うことができる。これは耐熱性及び耐溶媒性を改良する。硬化は、多価アルコールの如き多官能性化合物と共重合体とを配合し、成形するか、又は加熱真空中で熱成形することにより行うこともできる。ポリエステル硬化を行うグラフト押出し反応は、重合体を架橋し、顕著な延長する明白な方法である。

成形物を製造する際、硬化する前に組成物中に充填剤を配合してもよい。充填剤は、硬度、強度、温度抵抗性を含めた成形物の性質を変える機能を有する。既知の充填剤には、アルミニウム粉末、炭酸カルシウム粉末、シリカ、カオリナイト（粘土）、硫酸マグネシウム等が含まれる。特に有利なのは炭粉であり、それは組成物と

よく混合して、完全に自然的に生物分解される混合物が
られる。他の適切な変性は、組成物と他のラクチド、
グリコリド、及びカプロラクトンの重合体及び共重合体
とを溶解混合することにより行うことができる。

本発明により製造される組成物は、既知の手段に従い、
補強層体を製造するのに用いることができる。一般に
層体は纖維質マットから作られ、或は複数の材料シー
トを組合せてマトリックスを形成し、それを纖維質材料
を通して前駆物質又は組成物を溶解流動させ、それを成
形型又は水圧プレス中に入れたまま硬化して重合体を形
成させることにより一体化した構造体へ固化することに
より製造される。マトリックスを形成するのに用いられ
る纖維には、木、綿、リンネル、麻等から誘導されたセ
ルロース、ガラス、ナイロン、酢酸セルロース等の如き
天然及び合成纖維が含まれる。

本発明の組成物及びそれらの製造を次の特定の実施例
により例示する。

実施例 1

80/20、L-ラクチド/ラセミ体D、L-ラクチド
いずれも高純度（アラク社（Parac, Inc.）、3回再結
晶）のL-ラクチド160g及びラセミ体D、L-ラクチ
ド40gを、一晚乾燥器で追い出した500ml丸底フラス
コ中に入れた。第一級オクトエート（octoate）10mlを
無水トルエン60ml中に溶解し、溶液10mlをディーン・ス
タルク（Dean-Stark）トラップへ蒸留し、この溶液溶

液の共沸蒸留による乾燥を行なった。50mlの無水トル
エン中に入れた10mlの第一級オクトエートから0.20ml部
分を注射器で取り出し、反応フラスコ中のラクチド中へ注
入した。ゴム隔壁を通して反応フラスコ中に入れた注射
針結合部を経て真空による追い出しを続け、気泡発生器
に接続された一本の管により排気した。真空の流れは1
〜3気泡/秒に維持された。フラスコを123〜127℃に維
持された油浴中で加熱した。加熱の最初の部分でラクチ
ドは溶解し、渦巻きにより完全に混合した。それにより、
生成物は全く粘りになった。10時間加熱した後、フラス
コ及び無色の透明生成物の加熱浴から取り出し、冷却し、
フラスコを壊し、液体真空で衝撃を与え、ガラスを生成
物から除去した。共重合体を加熱した水圧プレス中で成
形した。5〜10ミル厚のフィルムへの圧搾成形は、

10,000lbの圧力で170℃で2分間の時間で行うことがで
きた。それらフィルムをインストロン試験器で引っ張り
特性について評価し、結果を表1に列挙する。1/8in厚
の試料も衝撃強度試験のために成形した。生成物の熱重
量分析（TGA）を行い、試料を150℃へ4分で加熱し、
150℃の温度に60分間維持した時の重量損失を測定した。
試料の重量損失は19.5%であり、60分で殆ど完了した。
重量損失はラクチド単量体の損失に起因する。示差熱分
析（DSC）の結果は、組成物が約110℃で発熱を開始
し、200℃まで温度を上昇させると一層顕著になること
を表していた。融点は観察されなかった。試料を115°F

で一晩アニールし、再び試験した。それらは無色透明で
可視性のままであった。共重合体の試料は、空白又は明
確な強度の損失を起こすことなく6回再成形することが
できた。薄いフィルムは繰り返し成形しても無色透明で
あり全く可視性であった。

表1 ラクチドで可塑化した時のL-ラクチドと
D、L-ラクチドとの共重合体^(a)の性質

実施例番号	1	2	3
フィルム厚さ、ミル	8	8	10
抗張力、1000psi、ASTM D638	3.9	1.7	7.9
伸び、%	28	806	3.5
100%モジュラス、1000psi	0.74	--	--
200%モジュラス、1000psi	1.20	--	--
接線モジュラス、1000psi	36.6	--	289
アイゾット衝撃強度、ft·lb/in ²	0.63	--	0.4
Mw、×1000	540	281	341
Mn、×1000	270	118	97.5
残留ラクチド ^(c) 、%	19.5	27.8	2.7

(a) L-ラクチド/ラセミD、L-ラクチドの重量
比80/20。

(b) 1/8in、刻み目付き試料。

(c) 150℃での等温TGA重量損失による

実施例 2

実施例1と同様に、3ml丸底フラスコ中に、1.84kgの
L-ラクチド、0.46kgのラセミ体D、L-ラクチド、及
び2.3mlの第一級オクトエート溶液を入れた。混合物を
アルゴンで3時間追い出し、次に125℃の油浴中で等温
的に加熱した。混合物は溶解し、渦巻きによって完全に
混合し、均質で無色透明の液体を形成し、その粘度は数
時間後実質的に上昇した。64時間後、フラスコを加熱用
浴から取り出し、冷却し、奇麗な透明固体生成物からガ
ラスを除去した。ゴム状組成物を薄片に切断し、ドライ
アイスを用いて粉砕機で1/8in以下の大きさに粉砕した。
粉砕物を100°Fの空気循環炉で7時間乾燥し、次に外面
温度で一晩真空乾燥した。実施例1に記載した如く圧搾
成形したフィルムを作り、それらフィルムを表1に示し
た如く引っ張り特性、及びTGAによる重量損失について
試験した。

実施例 3

実施例1と同様に、250ml丸底フラスコ中に、79.98gの
L-ラクチド、20.04gのラセミ体D、L-ラクチド、及
び0.20mlの第一級オクトエート溶液を入れた。フラスコ
を入口及び出口を通して真空により追い出し、125℃の
油浴中で加熱した。混合物は溶解し、無色の液体液体に
なり、それをフラスコを回すことによって完全に混合し
た。2時間後、油浴温度を147℃へ上昇させ、14 間の
全加熱時間後、温度を131℃へ低下した。合計加熱時間

表2 ポリエチレンとポリ乳酸重合体との比較

性質	LDPE- ^(a)	ラクナド NA272 LLDPE	共重合体 ^(c)
抗張力、1000psi、ASTM C	2.18	2.9	3.90
伸び、%	261	500	280
接線モジュラス、1000psi	54.9	51.0	36.6
100%モジュラス、1000psi	1.77	--	0.74
200%モジュラス、	1.82	--	1.20
HDT ^(b) 、264psi、°F	95	99	122

- (a) 線状低密度ポリエチレン、5〜10ミル、2 lb/分
ここの実験。
(b) 線状低密度ポリエチレン、コンピューターファイ
ルからのデータ。
(c) L-ラクナド/ラセミ体D、L-ラクナドの共重
合体、実施例1。
(d) 熱偏向温度。

ラクナド重合は、制御可能なやり方で不完全な単量体
から重合体への転化で停止させることができる。これは
実施例1及び2で例示されている。ラクナド単量体はラ
クナド重合体と非常によく結合する。別法として、組成
物を、ラクナドと、予め形成した重合体と混合すること
により調製することができる。その場合、添加されたラ

は11時間であった。生成物は無色透明でガラス状であっ
た。前の実施例と同様に評価し、結果を表1に記載する。
実施例1〜3は、得られた組成物によって与えられた
共重合体の性質に対する反応温度の影響を表している。

実施例4

実施例1及び3の共重合体のフィルムを水中に数カ月
浸漬した。3週間後、実施例1の共重合体は曇ったが、
実施例3の共重合体は約2カ月間奇麗なままであった。
3カ月後、実施例3のフィルムは曇ってきたのが認めら
れ、実施例1のフィルムは白色で不透明になった。実施
例1のフィルムと接触していた水は、酸の味がしたが、
実施例3のそれは味がなかった。

表1のデータを調べると、実施例1の共重合体はポ
リエチレンに対する自然に生物分解される代替物になる
ことが分かる。当業者は共重合体の物理的性質が多く
の包装用途にとって有用であることを認めるであろう。
その抗張力及び初期接線モジュラスは、例えばプラスチック
ゴミ袋、一般的フィルム包装紙、プラスチック買い物物
袋、サンドイッチ包装紙、半ダース詰め袋等て用いら
れているポリエチレン組成物に匹敵し、好ましい。応力
歪み曲線の形は、共重合体と、ゴミ袋組成物で一般に用
いられている線状低密度ポリエチレン組成物との両方に
ついてほぼ同じである。性質の比較は表2に示してある。

クナドは立体化学に関し重合体を製造するのに用いたも
のと同じでも異なってもよく、即ち、L-、D-、
又はD、L-ラクナドでよい。

配合は、溶融重合体とラクナド単量体とを、ミルロー
ル、又は二軸スクリュウ混合機の如き慣用的処理装置で
混合することにより達成することができる。通常堅く、
ガラス状のラクナド重合体はラクナドにより可塑性にさ
れ、無色透明で殆ど無臭のままである。ラクナドは余り
発散性ではなく、重量分析でラクナドを除去するのに加
熱、窒素流出しを必要とし、典型的には170〜200℃で
20〜60分間必要とする。光学的顕微鏡でフィルム中のラ
クナドを見ることはできない。ラクナド領域は1μより
小さい大きさを持つ。ポリ乳酸のこの可塑性化は、使い
捨てのポリオレフィン包装用フィルムの自然的に生物分
解することができる代替物として使用できることを示唆
している。

実施例5〜16

L-ラクナドとラセミ体D、L-ラクナドとの共重合
体を製造し、種々の量のラクナドと溶融混合し、ラクナ
ド組成物の関数として混合物の物理的性質を評価する一
連の実験を行なった。単量体ラクナド含有量は、前に開
示された等温熱重量分析(TGA)により分析された。
ラクナド含有量は配合及びフィルムへの成形前及びその
後で測定された。

関数2本ロール粉砕機による粉砕は、非常に大きな分

子量のラクナド共重合体に必要な温度ではラクナドを揮
発させる傾向があることが観察された。これらの損失は、
マスターバッチを形成するか、低分子量ラクナド共重合
体(及びそれに伴ってそれらの一層低い混合温度)を用
いることにより最小にすることができた。一層よい混合
及び混和法は慣用的二軸スクリュウ押出し機であり、そ
れは揮発損失を最小にする。幾つかの結果を表3に示す。
ポリラクナドとラクナド可塑剤との混合物は非常に可塑
性で、ラクナド含有量を増大するに従って一層可塑性に
なった。それらは無色透明であった。ラクナドの非常に
僅かな(良い)匂いが検出されたが、識別できるラクナ
ドの味は認められなかった。表3の可塑化フィルム試料
は引き裂きにくく、容易に折り曲げることができ、砕け
たり割けたりすることなく、穴を開けることができた。
それらはクーラー(5℃、40°F)中に入れると幾分か
堅くなったが、依然として壊れることなく可塑性で折り
目を付けることができた。これらのフィルムは手の中で
柔らかくなることが認められ、ガラス転移温度が37℃よ
り低いことを示していた。ラクナド含有量が10%より低
い時、フィルムはポリオレフィンフィルムに典型的な音
を立てるようになる。一層ラクナド含有量が多くなると、
フィルムはPVCの暖かい掛け布の感触を持つ。

表3に示したように弾力性モジュラス(初期接線モジュ
ラス)は、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)と同様に、
比較的高くなる。このことは潜在的形態安定性を持つこ

とを示している。モジュラス及び抗張力が低いことは、低密度ポリエチレン (LDPE) に似ている。ラクチド含有量の関数としての物理的性質は、第1図及び第2図に示したようにプロットされている。表3に關し、約17~20%のラクチド含有量では、引張り特性は、ゴミ袋及び買い物袋で用いられているポリエチレンと同様である。ラクチド含有量が低いと、混合物はポリプロピレンとの類似性を持つ。表4は比較で用いられた慣用的プラスチックを規定している。

表3 (続き) 可塑化PLAの引張り特性の比較

試験 番号	組 成	ラクチ ド%、 TGA	弾性モジュ ラス、 1000psi	1%セカン トモジュラ ス、1000psi	降伏強 度、 1000psi	降伏時 延み、 %	破断強 度、 1000psi	破断時 延み、 %
11	LDPE...	..	41.3	10.6	1.51	17	1.60	365
12	LLDPE...	..	44.4	12.7	1.66	16	1.66	599
13	二重配向LLDPE	..	38.9	41.1	1.49	16	4.78	138
14	"	..	35.6	38.5	1.64	16	5.20	940
15	DDPE...	..	127.4	120.9	3.48	9	1.95	216
16	PP...	..	174	174	5.01	5	7.34	6

- (b) USI低密度ポリエチレン (ベトロセンNo.313)。
(c) エクソン(Bronx)低密度ポリエチレン (LLPE 6101.57)。
(d) 縦横方向。
(e) 縦横方向と交差する方向。
(f) フィリップス(Phillips)高密度ポリエチレン (BHH 5060)。
(g) チヤソ(CNisso)ポリプロピレン (PP 1932、溶融指数0.51)。

表4 製造業者のデータ

製造 業者	商標名及 び(Xは) 等級	密度 g/cm ³	融点 °F	降伏強 度、 psi	降伏時 延み、 %	破断強 度、 psi	破断時 延み、 %
LDPE (USI)	ベトロセンNo.313	0.914	360-550	1820	0.37	8.0	8.0
LLDPE (エクソン)	6202.57	0.926	425	1700	0.53	12.0	12.0
HDPE (フィリップス)	BHH 5060	0.950	435-535	3600	1.75	6.0	6.0
10% LLDPE (エクソン)	LPE 16	0.937	260	0.8	0.8
10% HDPE (アロセスオイル) (オクテン系)							
ポリプロピレン (PP-チヤソ) PP 1932		0.91	450-500	5872	2.05	0.52	0.52
ポリスチレン (アモコ (Amoco)) B1		1.05	408	2900	4.50	1.0	1.0

表3 可塑化PLAの引張り特性の比較

試験 番号	組 成	ラクチ ド%、 TGA	弾性モジュ ラス、 1000psi	1%セカン トモジュラ ス、1000psi	降伏強 度、 1000psi	降伏時 延み、 %	破断強 度、 1000psi	破断時 延み、 %
5	90/10、L/D、L-ラクチ ド共重合体	1.3	289	291	0	0	7.5	3
6	"	17.3	119	119	2.23	4	2.29	288
7	"	19.3	95.5	90.3	1.97	5	4.24	536
8	"	19.6	88.7	88.7	1.72	4	2.12	288
9	"	20.5	50.3	50.3	1.21	5	2.16	338
10	"	25.5	31.7	21.9	0.32	4	2.44	516

(a) ASTM 812; 試験例13及び14を除き、全ての試験は5~10ミルのフィルムに圧搾成形さ
れた; 全てについて延み速度は1.0in/in分、D、L-ラクチドはラセニシ体である。

表3はラクチドとポリラクチドとの混合物についての幾つかのデータを示している。それらの結果は、他の方法によって製造された実施例1及び実施例2の同様な組成物と大して違わない。しかし、当業者は、正確な物理的性質は混合物の均一性、引張り試験条件、フィルムを製造するための製造技術により幾らか異なることを認めるであろう。表3の比較から、ラクチド・重合体混合物は、多くの慣用的非分解性プラスチック類に似た広い範囲の調節可能な組成を有することが分かる。

実施例17

オリゴマー・ポリ乳酸 (OPLA) を次の如くポリラクチドと混合するため製造した。機械的攪拌器及びポット温度計を取付けた三口フラスコ (1 l) へ L-乳酸 88% 溶液 (956g) を入れた。理論的希釈水が除去されるまで、反応混合物を真空流中で 150~190℃ で 200mmHg で 1 時間過沸した。乳酸及びそのオリゴマーを除き触媒は用いなかった。この温度及び真空を維持し、理論的脱水量の 73% の水が除去されるまで 2 時間蒸留を継続した。

全必要時間は 3 時間であった。この時に反応を止めた。水試料及びポット・オリゴマーを 0.5N NaOH で滴定した。残りの乳酸、26.2g が蒸留された水の中に見出された。ポット・オリゴマー (OPLA) も過剰の 0.5N NaOH と共に濃縮し、次に標準 H₂SO₄ で逆滴定した。データを表 5 に記録してある。OPLA は熱い時にはよく流れ、残りのコールドフローを示した。それは 3.4 の

重合度を持っていた。それを実施例 20 で用い、この場合それを実施例 19 の重合体と溶解混合した。

表5 実施例1のOPLAの性質

理論的 脱水%	測定可能 な酸%	測定可能な エステル%	乳酸として表 わした全%	重合 度
51	34.4	82.4	116.8	3.4

実施例18

実施例 17 の手順を繰り返した。但し蒸留をもっとゆっくり行なった。温度をゆっくり 63℃ から 175℃ へ 200mmHg で上昇させながら 8 時間加熱した後、ポットの試料を測定し、理論的量の 63.2% の水が除去されたことが判明した。測定は 4.3 の重合度を示していた。OPLA の分子量は、真空ポンプを用い、179℃ で加熱することにより 2 時間に亘って更に上昇した。OPLA はもはや 0.1N NaOH に溶解せず、ウォーターホワイト色であり、コールドフローを示した。この材料は、実施例 1 と比較して幾らか高い重合度を持つ OPLA 製造の第二の例である。それを実施例 22 及び 25 でポリラクチドと混合した。重合度は約 6~10 であることが推定された。

実施例19

実施例 3 と同様な方法によりラクチド重合体を製造した。90/10 重量% の L-ラクチド/ラセミ体 D、L-ラ

クチド共重合体を、100部当たり 0.02部の無水第一錫オクトエート触媒を用いて溶解重合した。同様なやり方で、100% L-ラクチド単独重合体 (L-PLA) を製造した。共重合体を 90/10 の共重合体/単独重合体の重量比で二軸スクリーン押し出し機中で 350°F で単独重合体と溶解混合した。混合物のゲル透過クロマトグラフ (GPC) は、112,000 の重量平均分子量 (M_w) 及び 83,000 の数平均分子量 (M_n) を示していた。熱重量分析 (TGA) により、残留ラクチド単量体は 1.7 重量% であった。この混合物を実施例 17 のオリゴマー・ポリ乳酸 (OPLA) と混合し、実施例 20 を与えた。引張り特性を表 6 に列挙する。

実施例20

実施例 19 の重合体を、開放 2 本ロールミルで実施例 17 の OPLA と 320°F で 20 分間溶解混合した。混合物を圧搾成形してフィルムにし、表 6 に示す如く試験した。GPC 分子量は滑らかな一つの山の分布 (M_w/M_n = 2.6) を示し、M_w = 192,000 及び M_n = 73,000 であった。

表6 90/10 ポリラクチドとオリゴマー・ポリ乳酸との溶解重合体の性質

実施例 番号	組成、重量% 重合体 オリゴマー	ラクチド %, TGA	弾性モジュラス 1000psi (a)	断面強度 psi (a)	延伸率 % (a)	T _g °C (b)
19	100...	1.7	330	7500	3	55
20	91...	1.4	335	6113	3	58
21	100...	1.4	330	7478	3	58
22	70...	0.4	354	5052	3	42
23	40...	0.0	202	3311	2	38
24	50...	0.0	106	2374	35	35
25	40...	0.0	76	1130	125	35

(a) ASTM D17: 5~10ミル、圧搾成形フィルム; 浸み速度 1.01g/10分。
 (b) 示差熱分析によるガラス転移温度。
 (c) 90/10、L-ラクチド/D、L-ラクチド共重合体 90% と、ポリ (L-ラクチド) 10% との混合物、実施例 19。
 (d) 実施例 17 のオリゴマー PLA。
 (e) 90/10、L-ラクチド/D、L-ラクチド共重合体 80% と、ポリ (L-ラクチド) 20% との混合物。
 (f) 実施例 19 のオリゴマー PLA。
 (g) 実施例 19 のオリゴマー PLA。

実施例 21~25

実施例19の共重合体を実施例19に記載したL-PLA、20%と溶解混合した。混合物を表6中実施例21として記載し、その分析値及び引張り特性も記載してある。今度は実施例21を種々の量の実施例18のOPLAと溶解混合し、前
の如く試験し、表6中実施例22~25として記載した。表7はこれらの組成物のGPC分子量を掲載している。抗張力及びモジュラスは、第3図及び第4図中OPLAの重量%に対して比較されている(下方の曲線)。

表7 90/10 ポリラクチドとオリゴマーマーポリ乳酸との分子量及びガラス転移温度

実施例 番号	組成、重量%		残留単量体 %	GPC $\times 10^{-3}$			T _g °C
	共重合体	オリゴマーマー		M _n	M _w	M _w /M _n	
21	100.00	0	1.6	76	175	2.3	51
22	70.00	30.00	0.1	67.00	136	2.0	42
23	50.00	50.00	0.0	61.00	112	1.8	38
24	50.00	50.00	0.0	62.00	111	1.8	35
25	40.00	60.00	0.0	69.00	120	1.7	35

(a) TGAによる残留単量体。

(b) GPCによる分子量。

(c) DSCによるガラス転移温度。

(d) 90/10、L-ラクチド/D、L-ラクチド共重合体90%と、L-PLA 10%との混合物。

(e) 実施例21。

(f) 実施例18。

(g) 混合体、開放ロールミルで325°Fで溶解混合。

D、L-ラクチドは全てラセミ体である。

実施例 26~30

第二の一連の共重合体をOPLAと混合した。実施例19及び21と同様な方法により92.5/7.5、L-ラクチド/D、L-ラクチド共重合体を製造した。これは表8及び9の実施例26である。それを開放2本ロールミルで実施例18のOPLAと325°Fで約20分間溶解混合した。混合物を3~5ミルの厚さのフィルムに圧搾成形し、それらの引張り特性及びGPC分子量を測定した。それらの性質を表8及び9に記載し、第3図及び第4図にプロットした。この第二の一連の混合物は引張り特性についてかなり高い値を示していたが、分子量は低かった。このことは残留ラクチド単量体が少ないこと及び(又は)高重合体組成物への変化によるものであろう。OPLAポリラクチド混合物は全て粘着性のない透明フィルムへ容易に成形することができた。

表8 92.5/7.5 ポリラクチドとオリゴマーマーポリ乳酸との溶解混合物の性質

実施例 番号	組成、重量%		ラクチド %, TGA	弾性モジュラス 1000psi (a)	破断強度 psi (a)	破断伸び % (a)	T _g °C
	共重合体	オリゴマーマー					
26	100	0	0.2	370	10,527	4	61
27	80	20	0.3	346	9,144	4	51
28	70	30	0.2	346	5,675	2	46
29	60	40	0.6	249	5,517	3	36
30	50	50	1.5	112	1,984	119	36

(a) ASTM 112: 3~5ミル、圧搾成形フィルム; 弾性率1.0in/in/分。

(b) 示差熱分析によるガラス転移温度。

(c) 92.5/7.5、L-ラクチド/D、L-ラクチド共重合体。

(d) 実施例18。

D、L-ラクチドは全てラセミ体である。

表9 9.25/7.5, L-ラクチド/ラセミ体

D, L-ラクチド共重合体の分子量					
実施例番号	OPLA%	GPC $\times 10^{-4}$			
		M _n	M _w	M _z	M _w /M _n
26	0	63	124	228	1.95
27	20	60	108	189	1.81
28	30	48	80	125	1.66
29	40	59	96	151	1.65
30	50	56	92	141	1.64

(a) GPC

実施例31及び32

可塑剤を用いたフィルム試料及び用いないフィルム試料をフロリダ州のデイトナで3月から5月まで海水中に晒した。水のpHは7.3〜7.6に変化し、塩分は33.2から38.4 pptへ変化した。試験中水は次第に15から27℃へ暖かくなった。試料を帯状に切り、周期的な間隔で海水中に入れる前及び入れた後引張り試験を行なった。結果を表10に示す。試料は全て白色化及び物理的劣化を示し、それは時間と共に進行した。可塑剤がない試料は、海水中に6週間入れた後白色化及び劣化を示した。OPLAポリラクチド混合物は1週間劣化し、3週間後劣化の明確な徴候を現していた。20%ラクチドを配合すると、直ちに白色化を起こし、1週間晒した後明白な劣化を起こした。

表10 海水中に晒した後の物理的性質

実施例番号	組成	海水への露出期間(週)	引張り特性, 1000psi ^{100%}				変形率, %
			強度モジュラス, ジュラス	初期モジュラス, トモジュラ	強度	伸度	
31	50/10 共重合体 5% L-PL含有	0	305	332	7.6	4.7	1
		3	315	301	7.4	3.1	1
		6	317	317	7.3	3.8	1
		9	328	330	6.3	3.8	1
		12	355	343	7.9	1.0	1
32	50/10 共重合体 10%ネリガマ-	0	275	275	6.1	2.0	1
		3	351	281	6.8	2.5	1
		6	246	246	3.9	2.0	1
		9	311	105	3.4	2.0	1
		12	103	103	1.7	1.0	1

表10 (続き)

実施例番号	組成	海水への露出期間(週)	引張り特性, 1000psi ^{100%}				変形率, %
			強度モジュラス, ジュラス	初期モジュラス, トモジュラ	強度	伸度	
32	92.5/7.5共重合体 20%ラクチド含有	0	300	338	1.0	3.0	1
		3	332	331	6.5	2.5	1
		6	318	318	6.9	2.0	1
		9	326	333	6.1	3.0	1
		12	70	332	0.8	1.0	1
...余りに脆く試験不可							
(a) 0.5×510の厚さのフィルム, 12〜17ミル; 変形速度 1in./1in./分。							
(b) 15〜22℃, 海水; 定期的な交換。							
(c) 20〜22℃, 海水; 定期的な交換。							
(d) 22〜23℃, 海水; 定期的な交換。							
(e) 23〜27℃, 海水; 定期的な交換。							

上記実施例は、全ての乳酸組成物が可塑性のアスチック容器に有用な可塑性熱可塑性アスチックになることができることを確実に示している。比較として、非可塑化ホモポリ(L-ラクチド)は高度に結晶質の重合体であり、1%の伸びで約7000psiの抗張力及び500,000psiの初期モジュラスを持っていた。それは非常に脆く、不透明で、容易にひびが入った。それは環境条件に充分作用されない熱可塑性アスチックであり、透明でもない。ポリ(ラセミ体D, L-ラクチド)は、約50℃のガラス転移温度、約6300psiの抗張力、約12%の伸び、及び160,000psiの初期モジュラスを有する無定形ガラス状重合体である。それも非常に脆いが透明である。全く対照的に、ラクチドモノマーで可塑化されたL-ラクチド/ラセミ体D, L-ラクチド共重合体の重合体は著しく異なっている。例えば、可塑化した重合体は約3900psiの抗張力、431%の伸び、及び56,000psiの初期モジュラスを有する。可塑化重合体は無色透明であり、混合物は可塑剤を除去するためには100℃より高く加熱しなければならない。可塑化の結果として理論によれば一層無定形の構造が予測されるであろうが、驚いたことに、生ずるのは柔軟な透明で安定な組成物であり、第二に殆ど正確にポリエチレンの加減は包装用途に必要な性質に適合する。本発明は、ゆっくり自然的に生物分解できる材料にそのような初期性質が要求される時代にできたものである。なぜなら、それはアスチック汚染問題を解

減することができるからである。

重合体と可塑剤とを極めてよく混合した混合物は希なものであることは当業者には明らかであろう。可塑化は初期物理的性質及び自然的生物分解の時間について幅広い範囲を可能にする。

重合体中の可塑剤の量は、希望する組成物特性に依存する。もしラクチドを可塑剤として用いると範囲は5〜45重量%であるのが好ましいのに対し、もしラクチド又は乳酸のオリゴマーだけをを用いると、その範囲は2〜60重量%になるであろう。驚いたことにオリゴマーは30重量%まで添加しても実質的に抗張力或はモジュラスに実質的な影響を与えることはない。第3図及び第4図参照。30〜60重量%のオリゴマーを添加すると、大きな可塑化及び物理的性質の低下を生ずる。このことは、オリゴマーが重合体乳酸よりも安いので、組成物に大きな経済性を付与する。オリゴマーは乳酸又はどのラクチドからでも製造できる。乳酸のオリゴマーは通常かなりの量の乳酸を、除去しない限り含むことに注意することは重要である。このことは特定の性質を有する組成物を配合する際に重要な考えである。当業者及び本発明の教示を知った人は、重合体に適切な延長を得るための反応条件、及び一般に用いられている包装用熱可塑性プラスチックと類似した性質を持ち、然も比較的速く分解することができる製造組成物を得るように重合体と可塑剤との割合を選択することができるであろう。例えば、可塑剤の

量を多くすると増大した可塑性及び益々丈夫になる物理的性質を有する重合体をもたらすが、得られる劣化速度も増大するであろう。重合体の延長が短いと、長い値のものと同じ性質を得るためには可塑剤を少なくする必要があるのである。

更に本発明の第一の態様により、式(1)を有するポリ乳酸の可塑化重合体である自然的に生物分解可能な組成物を製造するための方法が与えられる。その方法は、一種類以上のラクチド単量体及び触媒を調整し、単量体を重合し、その重合反応を重合が完了する前に停止させるのに充分な低い温度で重合体を形成し、単量体の水準を測定して残留単量体の量を決定し、そして重合を完了させる前に単量体の決定された量の所で反応を停止し、予め定められた量の未反応単量体が重合体中に一種に取り込まれるようにすることからなる。この方法のラクチド単量体は、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミ体D、L-ラクチド、及びそれらの混合物からなる群から選択される。任意に付加的な可塑剤を重合体へ配合してもよく、その場合その可塑剤は更にL-ラクチド、D-ラクチド、ラセミ体D、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、乳酸、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、及びそれらの混合物からなる群から選択される。単量体の重合は129℃より低い温度で行われるのが好ましい。可塑化重合体の最終的生成物への加工は、可塑剤を重合体中に維持するのに充分な低い

温度で行われるのが好ましい。この温度は129℃より高くてもよい。もし付加的な単量体及び(又は)オリゴマーを添加するならば、単量体の維持は勿論絶対に必要なことではない。

更に本発明の第一の態様により、式1の重合体を製造する方法で、一種類以上のラクチド単量体及び触媒を調整し、単量体を重合して重合体を形成し、そして可塑剤を別な工程で重合体中へ配合することからなり、可塑剤がD-ラクチド、L-ラクチド、D、L-ラクチド、乳酸のオリゴマー及びそれらの混合物からなる群から選択される方法が与えられる。

本発明の組成物は、300〜20,000psiの抗張力、50〜1,000%の破断までの伸び、20,000〜250,000psiの接線モジュラスを有すべきである。ポリオレフィン代替物として、組成物は少なくとも3000psiの抗張力、少なくとも250%の破断までの伸び、及び少なくとも50,000psiの接線モジュラスを有するのが好ましい。

本発明の単重合体及び共重合体は水に可溶性であるが、水と絶えず接触させておくと徐々に分解する。しかし、本発明によって置き換えられるポリオレフィン組成物と比較すると、分解は速い。即ち、それら重合体から作られた使い捨て物品は、それらが無害物質へ徐々に劣化する点で環境的に魅力的であるものである。もし本発明の重合体から作られた物品を焼却すると、それらは奇麗な青色の炎を挙げて燃える。

更に本発明の第一の態様により、配向可能な第一重合体単位からなる熱可塑性組成物を、配向可能な第二重合体でその第一重合体単位を置き換えることにより本発明の生物分解可能な組成物へ置き換えるための方法が与えられ、然も、前記配向可能な第二重合体は300〜10,000psiの未配向抗張力、50〜1,000%の破断までの伸び、及び20,000〜250,000psiの接線モジュラスを有し、前記第二重合体は式1(式中、nは繰り返し単位の数であり、nは整数であり、 $150 \leq n \leq 20,000$ である)の構造のポリ乳酸単位からなり、ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、及びそれらの混合物からなる群から選択された可塑剤で可塑化されている。本方法はポリオレフィン組成物、特にポリエチレンとポリプロピレン、同様にポリ塩化ビニルとポリエチレンテレフタレートに特に有用である。上述したものの外に、本方法はスチレン、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレートの重合体の代替物として有用である。列挙した群中の単量体の混合物から作られた共重合体、及び上記群の重合体及び共重合体の物理的混合物も同様に代替物にできることは分かる。

第二の一般的態様

ここでの第二の態様として記述する自然的に生物分解可能な組成物は、環境上に許容出来、適合する物質へ完全に分解することができる。分解の中間生成物は、乳酸であり、それらは極めて多種類の生物によって容易に代

附される広く分布した天然に産する物質である。それらの自然の最終分解生成物は二酸化炭素と水である。少量の他の物質、充填剤或は増量剤を含むものの如きこれら組成物と同等の要因されたものも、適当に材料を選択することにより完全に自然的に分解することができる。ここでの組成物は環境的に許容出来る材料を与える。なぜなら、それらの物理的劣化及び分解は、それらによって置き換えられる慣用的非分解性プラスチックよりも遙かに迅速に且つ完全に行われるからである。更に、組成物の全て又は大部分がポリ乳酸及び（又は）乳酸から誘導されたラクチド又はオリゴマーなので、残留物は残らないか、又は一層ゆっくり分解する残留物のほんの僅かな部分しか残らないであろう。この残留物は本体生成物よりも大きな表面積を持ち、一層速い分解速度を持つことが期待されるであろう。

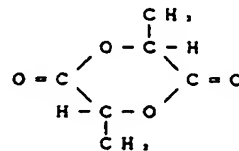
本発明の好ましい組成物は、式Ⅰ（式中、 n は整数であり、75～10,000の値を有し、 α 炭素はD及びL（又はR及びS）の無作為的混合物で、純粋な鏡像体の一方が多量になっている）の繰り返し単位を持つ重合された乳酸単位からなる。 n が低い時、ポリ乳酸、PLAは容易に加工できるが、 n が大きい場合よりもかなり弱い。 n がかなり大きい場合、例えば、1000以上である場合、PLAは極めて強いが、射出成形するのが困難である。 n は、溶融加工性と最終用途の物理的性質との釣り合いを最もよくするためには約500～3000であるのが好ましい。単量体

不透明になる。純粋D、L-PLAは容易に加工できるが、適切なOPS代替物になるのに十分な堅さをもたない。本発明の好ましい態様として、L-ラクチド/D、L-ラクチドの共重合体比は85/15～95/5、好ましくは90/10である。95/5より大きな比率では、共重合体は亀裂を生ぜずには熱成形するのが難しく、室温で容易に不透明になる。15/15より低い比率では、ラクチド共重合体はOPS代替物に望ましいモジュラスより低いモジュラスを示す。これらの限界内では、共重合体はプラスチック技術で典型的な製造/加工装置中で溶融物から急冷され、無色透明で極めて堅いフィルム及び成形物を与える。上記形成されたままのそれらの性質はOPSの性質に非常に似ている。

本発明の別の利点は、全ての乳酸共重合体に、安価な供給原料を用いることができることである。澱粉及び穀物からのコーンシロップは、微生物により発酵してL-又はラセミ体D、L-乳酸になる。ラセミ体D、L-乳酸は、エチレンを酸化してアセトアルデヒドにし、それをシアン化水素と反応させてラクチドニトリルを形成し、それを加水分解してラセミ体D、L-乳酸にすることにより容易に得ることができる。ラクチドは乳酸を蒸留することにより簡単に得られる。通常の蒸留/縮合法による乳酸からラクチドへの転化では、非対称炭素の立体化学に変化は起きない。

L-ラクチドとD、L-ラクチドとの反応をここでは

は、下で更に論ずるように、重合された乳酸又はそれらの環式二量体、ラクチドのL（又はD）/D、L-比率で選択される。乳酸とラクチドの両方により、上で示した繰り返しPLA単位を得ることができるが、ラクチドが好ましい。なぜなら、それは良好な物理的性質に必要な高分子量を一層容易に得ることができるからである。次の構造：



を有するラクチドは非対称な二つの α 炭素を有するので、三つの型のラクチド、即ち、D、D-（又はD-）；L、L-（又はL-）；及びメソD、L-ラクチドが存在する。

D-ラクチドは、D-乳酸のジラクチド、又は環式二量体である。同様にL-ラクチドはL-乳酸の環式二量体である。メソD、L-ラクチドはD-及びL-乳酸の環式二量体である。ラセミ体D、L-ラクチドは、D-ラクチドとL-ラクチドとの50/50混合物からなる。ここで単独で用いた時の用語「D、L-ラクチド」はメソD、L-ラクチド又はラセミ体D、L-ラクチドを含むものとする。ここで用いられる用語、分數とは、材料が重合体と均質によく混合されていることを意味する。

純粋なL-PLAは加工特性が悪く、容易にひびが入り

論ずるが、L-ラクチドを特に用いた反応はD-ラクチドを用いてもよいことは理解されるべきである。例えば、ここに記載する方法によるD-ラクチドとD、L-ラクチドとの反応は、同等の生成物を与え、唯一の相違点は、異なった方向に光を回転すると言うことだけである。

本発明の共重合体は、単量体の混合物を加熱して均質な溶融物を形成し、触媒を添加してラクチドを開環重合させることにより形成するのが好ましい。重合は、窒素又はアルゴンの如き不活性無水雰囲気中、又は真空中で行われるのが好ましい。適当な触媒には、第一錫オクトエート、酢酸亜鉛、酢酸カドミウム、酢酸アルミニウム、又はブタン酸アルミニウム、塩化錫、安息香酸錫、及び酸化アンチモンの如き二価の金属酸化物及び有機金属化合物が含まれる。触媒の必要量は単量体に基つき約0.01～2重量%の範囲にすることができる。約0.1%であるのが好ましい。共重合体の分子量及び溶融粘度は触媒及び（又は）グリコール酸の如き鎖移動剤の量により調節することができる。重合の反応温度は約100～200℃である。最も僅かな色の発生は140℃より低い温度で起き、重合速度は135℃より高い時に最もよい。ラセミ体D、L-ラクチドは127℃で溶融するので、127℃より高い温度で重合させるのが、単量体から重合体への転化に最もよい。

OPS代替物として透明性が要求される場合、本発明の共重合体は、一般に125～150℃の範囲にあるそれらの融

点よりも高い温度で不活性雰囲気中で重合される。溶融したラクチド共重合体を重合装置から糸状の棒の形に押し出し、急冷し、ペレット化し、後の成形及び押し出し操作で用いるために箱中に保存する。

同様に、共重合体の融点より高い温度で成形及び押し出し、製造された物品を速く冷却することにより、熱成形された包装用フィルム及び成形物品の透明性が得られる。その後、共重合体はそれらのガラス転移温度 T_g より高く、融点 T_m よりは低い温度で長時間加熱しない限り、透明なままである。熱成形したシート、板、フィルム、及び成形物品をゆっくり冷却すると、共重合体中に球状結晶を生じ、それは製造物品の熱安定性をよくするが、透明性を幾分か失わせる。安息香酸ナトリウム、乳酸カルシウム等の加え結晶生成剤も実質的な結晶化を迅速に惹き起こすことがある。共重合体をその T_g と T_m との間で速度を延伸すると重合体分子の配向を起し、透明性を失うことなく物理的性質を実質的に改良することができる。

異なる種類のラクチド重合体又は共重合体を混合することにより、物理的性質を実質的に変化させることができる。一例として、高融点 ϵ -ラクチド重合体と低融点ラクチド共重合体とを混合することにより、透明性を維持するのに充分な量及び種類の結晶を有する透明材料を与えることができる。成形されたフィルムの透明性、大きな固さ、高い熱変形温度、熱加工性、自然的生物分

解性は希な性質の組合せであることが当業者には認められるであろう。例えば、最終的配合熱可塑性プラスチックの加工性及び最終的性質について広範囲の選択が行えるように、重合体を混合し、更には核生成させ、配向し、分子量制御を行うことができる。

本発明の共重合体は湿分の存在で加水分解されて乳酸へ戻る。外圍空気及び湿分の存在下で、加水分解は約12～18カ月で顯著になる。共重合体は次に粘性で幾らか不透明になり、そして非常に脆くなる。水中に浸漬しておく、共重合体は、組成、分子量、外圍温度、表面対体積比、共重合体がおかれている特定の水性環境により、1～4カ月で明白な加水分解効果を示す。更に微生物が乳酸を二酸化炭素と水へ還元する。およそその尺度として、共重合体は数カ月の保存寿命を有するが、完全に還元させておくと約1年以内に消失する。

次の実施例は本発明を単に例示するものである。実施例1B～7Bでは、一通の組成物が製造され、評価されている。従来法とは対称的に ϵ -ラクチド/D、 ϵ -ラクチド共重合体の加工特性及び物理的性質に明確な差があることが発見されている。

実施例1B

乾燥した500mlの丸底フラスコ中に、16gの ϵ -ラクチド〔アラク社(Purac, Inc.)、三つ星(triple-star)級〕及び40gのラセミ体D、 ϵ -ラクチド〔アラク社、三つ星級〕を入れた。この混合物を、ストッパーの

入口及び出口を通して連続的に窒素を流しながらストッパー下で123～129℃で約1時間加熱した。単量体は透明な溶融物を形成し、それはその溶融物に渦巻きを生じさせて完全に混合した。触媒溶液を共沸蒸留により調製し、乾燥した。即ち、10mlの第一級オクトエート〔ポリサイエンス社(Polysciences, Inc.)〕を60mlのトルエンに溶解した。微量の水と共に10mlのトルエンを、乾燥用管を通して通気されたディー・スタルク・トラップへ蒸留した。0.20mlの第一級オクトエート溶液をピペットで溶融物中へ入れ、完全に混合した。窒素による追い出しを続け、溶融物は次の3時間で次第に粘着になった。加熱を123～127℃で20～24時間継続した。混合物を室温へ冷却し、フラスコを更にシールドの後ろから液体窒素で冷却した。ガラスを粉砕し、軽くたたいて重合体から取り出した。共重合体は無色透明で、表1Bで示した一通の試験で評価した。後の引張り試験のため、加熱水圧プレス中で170℃でフィルムを圧搾成形した。ASTM D 256、刻み目付きアイゾット衝撃試験及びASTM D 648、熱偏向温度による試験のために1/8in厚さの板を成形した。ガラス転移温度(T_g)及び融点(T_m 、発熱の中心)を示差熱分析(DSC)により評価した。

実施例2B～7B

実施例1Bの手順を繰り返した。但し ϵ -ラクチドとラセミ体D、 ϵ -ラクチドとの比率を、試験結果を示した表1Bに記載したように変化させた。純粋 ϵ -ラクチド

D重合体、実施例7Bは、170～200℃では必ずしもよく成形されなかった。なぜなら、それは型中で冷却すると層々ひどく亀裂を生じたからである。それは冷却すると層々不透明になった。

表1B レーラクチド/ラセミ体D、レーラクチド共重合体の性質

組成、レーラクチド/D、レーラクチド(ラセミ体)重量比	80/20	85/15	87.5/12.5	90/10	95/5	100/0
実施例番号	18	20	26	40	58	78
色/透明性	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	白色不透明
フィルム厚、ミル	10	5	15	11	5	5
抗張力、1000psi、ASTM D1002	7.5	6.9	8.3	8.5	8.2	9.2 (a)
伸び、%	3.5	5.4	6.8	7.1	7.2	5.1 (a)
弾性モジュラス、1000psi	289	221	694	210	268	210 (a)
アイゾット衝撃強度、ft-lb/in	-	0.44	0.34	0.31	-	0.41 (a)
M _n 、×1000	-	921	-	-	-	-
M _w 、×1000	-	211	-	-	-	-
T _g 、℃	53	53	48	44	-	46
T _m 、℃	-	-	125	133	-	152

(a) 冷却で急凍が入る。製造者は試験不可。
(b) 貯め目を入れた材料、1/16インチの試料の貯め目に照準を加えた。
(c) 製法中、10℃/分の加熱速度で示された分析を行なった。

に示す。

表2B レーラクチドとD、レーラクチドとの共重合体の引張り及びモジュラス特性

組成、レーラクチド/D、レーラクチド(ラセミ体)重量比	70/30	60/40	20/80	0/100
実施例番号	98	108	118	128
色/透明性	無色透明			
フィルム厚、ミル	6-9	4-6	4-5	5-7
抗張力、1000psi				
ASTM D 638	6.9	6.7	5.8	5.6
伸び、%	3.2	3.0	2.7	2.8
弾性モジュラス、1000psi	287	293	275	278

(a) フィルムは0.2"/分の引張り速度及び5"/分のチャート速度で引張った。

上記実施例の結果は、或る組成物だけがOPS代替物に必要な性質を有することを示している。OPS代替材料のための主要な条件は、透明で無色であること、7000psiより大きな抗張力、400,000psiより大きな弾性モジュラス(堅さ尺度)及び環境条件によく作用される熱可塑性をもつことである。表3Bは結晶ポリスチレン(OPS)と、17.5重量%のレーラクチド及び12.5重量%のラセミ体D、レーラクチドのランダム共重合体との幾つかの比較

実施例8B

実施例4B及び5Bと同様に、90/10重量比のレーラクチド/ラセミ体D、レーラクチド共重合体を製造した。製造機を出しをした乾燥21フラスコ中に1045.8gのレーラクチド及び116.4gのラセミ体D、レーラクチドを入れた。1.0mlの無水第一級オクトエート溶液(トルエン1ml当たり0.2ml)を添加した。フラスコを一晩室温で出し、次に単量体が溶解するまで141℃の油浴中で加熱し、よく混合し、加熱をやっくり125℃へ低下させ、72時間継続した。冷却すると重合体は徐々に白色になった。ガラスを取り除いた後、曇った無色のガラス状共重合体を評価した。ゲル透過クロマトグラフにより、522,000の重量平均分子量(M_w)及び149,000の数平均分子量(M_n)が得られた。

ラクチド重合体のDSCは、145℃で強いT_mを示していた。第10図参照。ラクチド重合体を溶解し、急冷し、再びDSCで調べたが、結晶化又は融点は現れなかった。しかし、T_gは約50-55℃で現れた。この結果は重合体とその熱履歴により結晶質になったり或は無定形になったりすることを示している。

実施例9B-12B

一通の組成物を実施例1Bの手順を用いて引き伸ばした。但し別のレーラクチドとラセミ体D、レーラクチドの比率を用い、加熱は125℃で2時間、125-147℃で14時間、次に147-131℃で2時間であった。結果を表2B

を並べて列挙したものである。

表3B 物理的性質の比較

性質	ポリ(乳酸) 実施例3B	結晶ポリ スチレン
貯め目付きイゾット		
衝撃試験、ft-lb/in	0.4	0.4
弾性抗張力、psi	8300	7400
伸び、%	6.0	4.0
弾性モジュラス、psi	694,000	450,000
傾向温度、荷重164psi、°F	(a)	200
比重	1.25	1.05
ロックウェル硬度	(b)	875
ビカー軟化点、°F	(c)	225
溶解流動速度、D 1238(G) 40-46(d)		1.7g/10分(e) 1.6g/10分(f)

(a) 熱履歴に依存する。

(b) ショアーD=97

(c) DSC、10"/分でT_m=125℃(257°F)。

(d) 流動速度は温度が低くなると低下する。

(e) 製造業者によって示されたもの。

(f) ここでの実験による。

実施例13B

実施例2Bの共重合体を成形し、数回再成形して、フィルム中に色が発生するか否か及び分子量が大きくなまっているか否かを決定した。このことは、実際の製造にとって重要な考慮すべき点であり、その共重合体がリサイクルできるか否かを決定するものである。表4Bの結果は、共重合体を上昇させた温度で空気に繰り返し露出したにも拘わらず、加熱及び成形を繰り返した後も完全に透明なままであることを示している。

表4B ラクチド共重合体に対する成形の影響

実施例 号	熱履歴	外観	M _w ×10 ³	M _n ×10 ³	M _w /M _n
2B(a)	成形せず、重合 から直接	完全に 無色透明	928	218	--
13B(a)	成形(b)後の 実施例2B	"	301	135	2.22
13B(a)	6回成形(b)後の 実施例2B	"	137	56.7	2.42

(a) 85/15、L-ラクチド/ラセミ体D、L-ラクチド共重合体。

(b) 167℃(333°F)で7分間圧搾成形し、5ミルのフィルムにした。

表5B L-ラクチド/ラセミ体D、L-ラクチド共重合体の配向(a)後の性質

組成、L-ラクチド /D、L-ラクチド(ラ セミ体)重量比					
	85/15	85/15	85/15	87.5/12.5	95/5
実施例番号	148	158	168	178	188
フィルム厚、ミル	5.5	5.0	6.5	5.0	4.0
抗張力、1000psi	14.0	14.7	15.0	13.0	16.0
伸び、%	31.5	15.4	30.0	23.8	37.4
接線モジュラス 1000psi	--	564	419	432	513

(a) インストロンで0.5in/分の延伸速度を用いて83℃で5倍に配向した。

実施例14B~18B

実施例2B、3B及び6Bの共重合体を約10~30ミルの厚さのフィルムへ圧搾成形し、加熱インストロン試験器に入れ、フィルムを83℃で0.5in/分の速度でそれらの長さの5倍に延伸した。フィルムをインストロンから取り出して急冷すると、厚さが約5ミルであることが判明した。それらは無色透明であった。引張り特性を評価し、表5Bに列挙してある。それらの長さを8~10倍に延伸するとフィルムは曇りが発生し、幾分か透明性を失うことにより、結晶が形成された証拠を示していた。

結果は、OPS代替物に適切な堅さ及び透明性を有する非常に薄いフィルムを作ることができることを示している。従って、ポリスチレンに比べてラクチド共重合体の密度が高いにも拘わらず、丈夫なOPS代替物のために少ない材料を使用することができる。

実施例19B

第1B表のラクチドの共重合体のフィルムを数箇月温水の中に浸漬した。共重合体は約2か月間は透明なままであった；3か月後には僅かな曇りが現れた。湿った空气中で頻繁に取り扱う棚の上に載せて置いたとき、フィルムはインストロンデータが数箇月後には強度と伸びにゆっくりした低下を示すであろうが約1年間は大きな変化がないままであった。埋立地では、埋めたフィルムは埋立地の湿気、pH、温度、組成、表面対容量比、および生物活性に依存して6か月~2年で消滅した。どのフィルムもきれいな青い炎をもって燃焼した。

実施例20B

実施例5Bのラクチド共重合体(急冷した圧搾成形フィルム)をDSCによって試験したところ、約130℃での結晶化度が2%未満であった(第5図参照)。実施例5Bの共重合体の厚さ1/8インチのサンプルを185°Fのオーブンで16時間熱処理した。サンプルは曇りを生じサンプルのDSC(第7図参照)は結晶化度の明かな増加を示した。サンプルは284psi加熱換み温度(HDT)が90~95℃であった。熱処理しなかった類似サンプルはそのT_gに相当する50~55℃の加熱換み温度を示した。

実施例21B

乳酸カルシウム5重量%を、加熱ミルロールで実施例5Bのラクチド共重合と、1707℃で約5分間ブレンドした。このブレンドをロールからシートとして剥ぎ取り

試験した。それは剛性であり、強度があり、かつ曇っていた。82倍の光学顕微鏡検査では $\mu\sim 30\mu$ のサイズ範囲の異質ドメインがあらわれた。DSCは約145℃において結晶化度の実質的増加を示し(第8図参照)、それは急冷し再加熱してもそのままであった。これら結果は実施例8Bと20Bと21Bと比較すると、複剤がラクチド共重合体の結晶化度の開発にとってより利敵的かつ効率的であることを証明している。カルボン酸の塩のような複剤を使用してもよく、乳酸の塩が好ましい。

実施例22B

機械攪拌機と真空入口および出口を装備した500mlの三つ口丸底フラスコに180.7gのL-ラクチドと40.2gのラセミド、L-ラクチド(両者とも、ボリンガー・アンド・インゲルハイム(Bioehringer and Ingelheim)製グレードS)を充填した。フラスコの内容物を真空排引下で110℃に加熱してラクチドを溶解し、そして20.1gのポリスチレン[アモコ(Amoco)R3、メルトインデックス3.5g/10分]を添加した。加熱を185℃に上げながら一晩攪拌することによってポリスチレンは高度に膨潤し部分的に溶解した。温度を141℃に下げ、そして0.2mlの無水オクタン酸第一錫溶液(0.2ml/トルエン1ml)を添加した。攪拌機を止め、そして141℃で3日間、ラクチドを重合させた。高度に膨潤したポリスチレンは攪拌機の停止後には表面に浮遊した。それより下方のポリラクチドの相を冷却し、そしてDSCによって検

査した。このサンプルは低いT_g、約35℃を有し、またそうでなくとも明白な温度転移を欠いていた。圧縮成形したフィルムは透明で、無色で、かつ、非常に可撓性であった。これら結果はポリスチレンが結晶化生成を完全に阻止したことを意味している。

実施例23B

実施例8Bのラクチド共重合体と実施例7Bで製造したL-ラクチド単独重合体20重量%をミルロールでブレンドした。単独重合体のサンプルをDSCで分析した(第11図参照)。ブレンドサンプルはDSCで検査したところ、58~83℃のT_gと、150℃および166℃での強いT_gを有していた(第12図参照)。フィルムはプレス後の冷却速度に依存して透明乃至僅かに曇っていた。急冷したサンプルは約80~90℃に加熱したときには容易に結晶化した。結果として、ブレンドの加熱挽き温度は実によく高くなった。ブレンドは80~90℃で曇ったが、ブレンドしなかった90/10共重合体を挽きさせるような加熱によっても挽きことがなかった。第6B表に示した引張データは配向してない圧縮成形フィルムについて得たものであり、同様にポリスチレンについて得たデータと比較されている。

第6B表: 実施例23Bのポリラクチドのブレンドと結晶ポリスチレンとの比較

	実施例 23B ^(*)	結晶 ポリスチレン ^(**)
フィルム厚さ(ミル)	8	14
引張強さ、ASTM		
D 882、1000 psi	7.7	6.0
伸び、%、降伏まで	6.5	3.2
接線モジュラス、 1000 psi	323	267

^(*) 薄いフィルム、未配向の、圧縮成形した試料

^(**) メルトインデックス 1.7

この実施例は共重合体の性質を改善してポリスチレンに似た有益な性質を具現化させるためには熔融ブレンドが優れた方法であるということを示している。重合体とブレンドされるL-ラクチド(またはD-ラクチド)系単独重合体の量が高くなると、加熱挽き温度が高くなるが、曇り度も増加する。従って、単重合体の添加は透明度を維持しながらポリスチレンに似た性質を付加させるための別の方法と組み合わせられてもよい。

別の例として、重合体から製造したフィルムを配向す

ることは引張性質を向上させる。8~10倍の延伸では、物理的性質はなお向上するが、材料は曇ってくる。従って、配向度は制御される必要があり、かつ、ポリスチレンに似た最速特性を達成するための他の性質改良方法と組み合わせられる必要がある。

実施例24B~27B

実施例24B~27Bは制御された量の連鎖移動剤を用いたラクチドの重合であり、グリコール酸のような連鎖移動剤を使用して分子量を制御できることを実証する。結果は第7B表に示されている。連鎖移動剤の量と重量平均分子量の逆数との間には直線に近い関係がある。好ましい連鎖移動剤は乳酸である。

第7B表: 連鎖移動剤による分子重制御

実施例	CTAの			
	No.	PPH ^(*)	Mn ^(*)	Mw ^(*) Mw/Mn
24B	0.22	13,500	107,300	8.0
25B	0.45	12,800	66,700	5.2
26B	0.90	7,300	29,900	4.1
27B	1.80	4,700	13,900	2.9

(*) 重合用配合におけるラクチド 100部に対するグリコール酸連鎖移動剤 (CTA) の部数

(*) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (テトラヒドロフラン溶媒中で、23℃で、10⁴、10⁵、10⁶ および10⁷ アンヒストロム (anhstrom) カラム)。数平均分子量 Mn および重量平均分子量 Mw は単一分散ポリスチレン標準と比較して算出した。

実施例28B

実施例2Bのラクチド共重合体の4.0ミルの圧縮成形フィルムをASTM法によってバリヤフィルムとして評価した。結果は第8B表に示されている。ラクチド共重合体はポリスチレンよりもはるかに優れた、二酸化炭素および酸素に対するバリヤである。他の幾つかのバリヤフィルムと比較したとき、ラクチド共重合体は多数の包

実施例30B

市販の結晶ポリエステル (タイプ 210、ハンツマンケミカル社) と実施例8Bのラクチド重合体を溶融粘度について比較した。ポリスチレンのメルトインデックス ASTM D1238 (G) は標準荷重 5 kg を使用して 200℃で 1.6 g/10分であった。ラクチド重合体のメルトインデックスは同一条件下で 40~60 g/10分であったが、160℃での値は 8.0 g/10分であった。より詳細な溶融粘度の比較は2つの重合体の溶融粘度をインストロン細管粘度計で観測することによって得た。比較結果は第9図に示されている。押出および射出成形中に通常通過するせん断速度は約 100~1000秒⁻¹である。第9図のデータを検討することによって、160℃におけるラクチド重合体の溶融粘度は 200℃におけるポリスチレンのそれに非常に良く似ていることがわかる。

上記結果はラクチド重合体がポリスチレンより低い粘度で、非常に良く似た方法によって、溶融加工できることを示している。

実施例31B~34B

精製した (再結晶化し、そして乾燥した) メソラクチド (メソD、L-ラクチド) の小規模な試験重合を、単独重合体および共重合体として行った。分子量はGPCによって求め、そしてD、L-ラクチドの同類物と比較した。結果は第9B表に提示されている。これら重合体を溶融プレスしてフィルムにし、それらの物理的性質を

該分野にとって適切なバリヤフィルムであった。

第8B表: 気体透過性^(*)

単位	ラクチド		塩化ビニリ	
	共重合体	結晶ポリ	テレフタ	デン/塩ビ
	実施例2B	スチレン ^(*)	レート	共重合体 ^(*)
cc/100 平方インチ/ 24時間/大気圧				
CO ₂	32.1	900	15~25	3.8~44
O ₂	19.9	350	6~8	0.8~6.9

(*) ASTM D 1434-75; 実施例2Bは4.0ミルの圧縮成形フィルムであった。

(*) モダンプラスチック事典からの値

実施例29B

実施例1B~6Bのラクチド共重合体の厚さ 1/8インチのシートを石油エーテルと塩化メチレンの混合液中に一晩浸漬した。石油エーテル/塩化メチレンの70/30~60/40の比では、共重合体は沸騰水中に入れたときに発泡するものである。不規則ではあるが十分に発泡した発泡体が形成されるはずである。

測定し比較した。それが第10B表に示されている。シート厚さおよび分子量の実験上の差異の範囲では、これら共重合体は実験誤差内で似ていた。メソラクチドの単独重合体はやや弱かった。

第9B表: メソ-およびラセミー-ラクチド重合体および共重合体のGPC分子量の比較

実施例	組成	残存単 量体%	GPC × 10 ⁻³			
			Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
31B	D,L-PLA	--	97.5	341	757	3.49
32B	メソPLA	2.76	62.5	152	264	2.42
33B	90/10 L/メソ	1.67	29	142	301	1.67
34B	90/10 L/D,L	--	91.3	201	350	2.20

表10B 例 D, L-およびメソ-ラクチド重合体および共重合体の物理的性質の比較

No.	重合体組成	特性 モジュラス 100 psi	降伏点 引張強さ 100 psi	降伏点の伸び %	フィルム 厚さ ミル	歪み 速度 インチ/分
5	318 D, L-ラクチド	278	5.6	2.8	5~7	0.25
	328 単独重合体	345	3.8	3.5	9	0.25
10	338 D, L-ラクチド	190	7.9	3.8	12~15	0.25
	80/10共重合体	323	8.6	4.8	4~6	0.25
15	80/10共重合体					

i) 圧縮成形したフィルム

本発明の第二の態様の組成物の総合的記述は式 I (式中、 n は 75~10,000 の整数であり、そして α 炭素は D-または L-どちらかの単位が優勢である L-配置と D-配置の混合物である) の構造の重合した乳酸単位からなる環境下生分解性重合体を包含し、その重合体はポリスチレンの代替用に通じている。重合体の D-および L-単位は好ましくは、85~95 重量部は L-ラクチドまたは D-ラクチドから、そして 15~5 重量部は D, L-ラクチドから製造される。

ポリスチレンの性質により似た改善された性質をもつ環境下生分解性組成物は式 I (式中、 n は 75~10,000 の整数であり、そして α 炭素は D-または L-どちらかの単位が優勢である L-配置と D-配置のランダム混合物である) の構造の重合した乳酸単位と、D-ラクチドまたは L-ラクチドのラクチド単独重合体との物理的混合のブレンドからなる。150~10,000 の整数に等しい n を有する組成物は強度と溶融加工性とが良くバランスされている。

第二態様の組成物を製造する方法についての一般的記述は融解と混合し、加熱し、そして L-ラクチドまたは D-ラクチド単量体および D, L-ラクチド単量体を溶融することによって L-ラクチド単量体または D-ラクチド単量体が 85~95 重量部の量であり D, L-ラクチド単量体が 15~5 重量部の量である均一溶液を生成し、その溶液を重合し、そして重合体を処理して、ポリスチレ

n 代替用として通ずる重合体を製造するように、その諸性質を改善することからなる。組成物の諸性質は模剤を添加することにより、D-ラクチドまたは L-ラクチド単独重合体をブレンディングによって添加して物理的混合物を生成することにより、重合体を配向することにより、模剤および D-ラクチドまたは L-ラクチド重合体をブレンディングによって添加することにより、模剤および D-ラクチドまたは L-ラクチド重合体をブレンディングによって添加し、そして重合体を配向することにより、ポリスチレン代替用向きに特性を調節するように連鎖移動剤を重合工程に添加し、高温で熱処理し、そして D-ラクチド、L-ラクチド、メソ D, L-ラクチド、乳酸、ラクチドオリゴマー、乳酸オリゴマー、およびそれらの混合物からなる群から選ばれた追加可塑剤を添加することにより調節されてもよい。単量体が可塑剤として選ばれる場合には、組成物中のポリラクチドを得るために使用されたものとは立体的に異なる単量体を添加することによって独特の組成物を得てもよい。同様に、重合体の重合中に得られるであろうものとは立体的に異なるオリゴマーの添加は独特の生成物をもたらす。カラー性質は重合を不活性雰囲気中でかつ好ましくは 140℃以下の反応温度で進行することによって排除できる。本発明の教示を知った後の当業者にとって明らかになるであろうような最優特性を得るためには上記態様の様々な組合せが使用できる。

上記第一の態様で認識することができると、高量の単量体またはオリゴマーは有意な影響を与えることができる。この第二の態様においては、剛性を付与するには少ない量の単量体およびオリゴマーが好ましい。0.1~5% の量で存在する可塑剤が好ましい。通常、組成物は可塑剤を、重合条件または重合後に添加される量に依存する量で含有している。可塑剤として使用される追加単量体は D-ラクチド、L-ラクチド、ソメ D, L-ラクチド、ラセミ D, L-ラクチド、およびそれらの混合物からなる群から選ばれてもよい。ラクチドまたは乳酸のオリゴマーが添加されてもよい。組成物中の重合体用には選ばれるものとは立体的に異なる単量体またはオリゴマーの添加によって独特の組成物が得られる。

本発明の第二の態様によってさらに提供されるのは、熱可塑性組成物を本発明の生分解性組成物で置き換える方法である。この場合、熱可塑性組成物は第一の配向可能なポリスチレン単位からなり、この第一の重合体単位が、少なくとも 5,000 の未配向引張強さと少なくとも 200,000 の接線モジュラスを有する第二の配向可能な重合体によって置き換えられる；この第二の重合体は式 I (式中、 n は反復単位の数であり、75 ≤ n ≤ 10,000 の整数であり、そして α 炭素は D-単位または L-単位どちらかが優勢である L-配置と D-配置の混合物である) の構造のポリ乳酸単位からなり、この重合体は L-または D-ラクチド 85~95 重量部と D, L-ラクチド 15~5

重量部から製造され、そしてラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、およびそれらの混合物からなる群から選ばれた可塑剤 0.1~5.0 重量% によって可塑化されている。

本発明の組成物の均等物として意図されるものは他の物質を少量含有するものである。本発明に従って製造される組成物は望むならば、交叉結合剤、他の可塑剤、着色剤、充填剤などの添加によって、改質することができる。

ここでは組成物は溶融成形加工によって、使い捨て容器、食器、トレー、プレート、飲用カップ、シングルサービングトレー、注射器、医用トレー、パッキングフィルムなどのような自己支持性構造を有する有効な製品に加工できる。この組成物は通常のポリスチレンの特性を有することが可能であるのでそれにとって代わることができる。それでいて環境中で分解するという点で有用である。この組成物は一度しか使用しない製品や捨てる迄の使用の予想寿命が短い製品に特に有効である。

第三の一般的使用例

第三の使用例はポリ乳酸 (PLA) をポリスチレン (PS)、ポリエチレン (PE)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、およびポリプロピレン (PP) とブレンドすることを開示する。この使用例はポリ乳酸がそれら慣用熱可塑性樹脂と溶融混和性であるということ及びそれらの物理的性質に対する効果を開示するものである。

最適混和性を決定するために、ポリスチレンとポリ乳酸を CH_2Cl_2 から溶液ブレンドし、そして溶液流延した。溶液流延フィルムは半透明であり、そして「非チーズ様」に見えた。サンプルは肉眼には均質に見え、そして割けることなく折曲げおよび取扱いに対して抵抗性であった。310 倍の光学顕微鏡検査は 3μ 以下の異質ドメインを示した。このブレンドは非常に混和性であるようであった。それは2年の間、不安定物質の「ブルーミング」に関する変化を示さず、しかも、その物理的性質は腐壊の徴候を示さなかった。

実施例 2C

ポリプロピレン 8525 (ハーキュリーズ) を同様にブラベンダー (Brabender) で 400°F でポリ乳酸と溶融ブレンドした。用意した PP/PLA の比は対照用 100/0 と、90/10 と、75/25 であった。

実施例 3C ~ 5C

溶融ブレンドをポリ乳酸とポリスチレンとから製造した。高分子量ポリスチレン (ピコラスチック E-125、ハーキュリーズ) および低分子量ポリスチレン (ピコラスチック D-100) の両方について試験した。さらに、汎用ポリスチレン (ハンツマン (Huntsman) ポリスチレン 208)、結晶ポリスチレンも使用した。これらはブラベンダーで 325°F でポリ乳酸と様々な比率で混合された。

ハンツマン 208 汎用ポリスチレンについては、使用したポリスチレン/ポリ乳酸の比は対照用の 100/0 と、

ここに開示された環境下分解性組成物は少なくとも一部分解性である。即ち、この組成物のポリ乳酸部分はブレンド中のより安定な部分に比べて比較的迅速に分解しブレンド材料の物理的劣化を生じさせる。例えば、組成物が小ドメインサイズの均一かつ均質なブレンドである場合、物理的劣化は元の成形品を破壊する。ここで、この組成物はその物理的劣化および腐壊が従来の非分解性プラスチックよりもはるかに急速であるので環境上許容できる材料を提供する。さらに、この組成物のかんりの部分がポリ乳酸および/または乳酸由来ラクチドもしくはオリゴマーであることが可能であるので、少量部分のもっと速く分解する熱可塑性残余 (たとえばポリスチレン) だけが残る。この残余は大きな表面積を有するであろうので、成形品本体よりも速く分解することが期待される。

D-ラクチドはD-乳酸のラクトンすなわち環状二量体である。同様に、L-ラクチドはL-乳酸の環状二量体である。メソ D, L-ラクチドはD-乳酸とL-乳酸の環状二量体である。ラセミ D, L-ラクチドはD-ラクチドとL-ラクチドの 50/50 混合物からなる。ここで単独で使用されるとき、用語「D, L-ラクチド」はメソ D, L-ラクチドまたはラセミ D, L-ラクチドを包含することを意図している。ポリ乳酸は上記の一つまたはそれ以上から製造されてもよい。

実施例 1C

90/10 と、75/25 であった。

実施例 6C ~ 7C

2つのタイプのポリエチレンテレフタレート (グッドイヤー社の「クリアスタッフ」と、イーストマン社のコダバック TN-0148) を使用した。これらを 90°C で一晚乾燥し、そしてブラベンダーで 525°F で数分間でポリ乳酸と溶融ブレンドした。ポリ乳酸は溶融粘度を低下させた。

実施例 8C ~ 16C

実施例 2C ~ 7C からのポリプロピレン、汎用ポリスチレン、およびポリエチレンテレフタレート (イーストマン社製) について対照物およびブレンド物をアップレイ圧縮機で圧縮し、そして約 5 ミルのフィルムに圧縮成形した。ポリプロピレン-ポリ乳酸フィルムは約 400°F で成形され; ポリスチレン-ポリ乳酸フィルムは $250\sim 300^\circ\text{F}$ で得られ; ポリエチレンテレフタレート-ポリ乳酸フィルムは約 525°F で成形された。それらを相対湿度 50% および 23°C で 24 時間コンディショニングした後、インストロンで試験した。対照物も同様に処理した。圧縮成形フィルムのサンプルを耐水性について評価するためにアトラス社製ウェザロメーターにセットした (日照で 102 分と雨で 18 分のサイクル)。これら実施例の結果は第 1C 表に示されている。

実施例 17C ~ 19C

ポリ (D, L-乳酸) を使用して 100% ポリ乳酸のサン

ブルを3つ、上記のように、但し10~15ミルのフィルム厚さで製造した。試験を下記実施例20C~27Cと同じように実施した。但し、第二サンプルは72°Fで50%の相対湿度に82時間曝した後に試験した。

実施例20C~27C

高密度ポリエチレンHDPE (0.960 g/cc) とポリ乳酸をブラベンダープラスチックコーダーで151°Cで10分間熔融ブレンドした。高密度ポリエチレン/ポリ乳酸のブレンド比は対照用の100/0と、80/20と、50/50を使用した。各々につきサンプルを2つ製造した。ブレンドをアッペイ装置で圧縮し、そして10~15ミルのフィルムに圧縮成形した。フィルムは51分間の炭素アーク光と9分間の散水に設定したアトラス製ウェザロメーターで試験した。温度は周囲温度から140°Fまで変動させた。サンプルに対して、引張強さ、降伏までの伸び試験および引張破壊の等級付けを実施し、そして第2C表に示した。

実施例28C~33C

低密度ポリエチレンLDPE (0.917 g/cc) とポリ乳酸をブラベンダープラスチックコーダーで151°Cで10分間熔融ブレンドした。低密度ポリエチレン/ポリ乳酸のブレンド比は対照用の100/0と、90/10と、50/50を使用した。各々についてサンプルを2つ製造した。サンプルを実施例20C~27Cの場合と同じように処理し試験した。結果は第2C表に示されている。

リスチレンが170°Cで2本ロールミルで90/10比のL-ラセミD, L-ラクチド共重合体の中に分散された。この材料は熱分析によって暴りを生じ、かなりの結晶化度を示した。この実施例はこれら条件下でポリリスチレンが容易にポリ乳酸に結晶化を誘発させることを実証している。この材料の熱分析(第13図参照)はこの材料が加熱され冷却されたときにさえ結晶質を維持することを表している。

実施例34Cおよび35Cはここで環境下非分解性プラスチックとブレンドしたポリ乳酸が混合またはブレンドに使用された技術に依存して混合物に最終性質をもたらすことができるということを例証している。

全てのタイプのブラベンダー熔融ブレンドは10μ以下の小さな異質粒子サイズを示した。引張強さは模擬屋外暴露の前および後に測定した。アトラス製ウェザロメーターで1248時間(52日)経過後には、全てのポリプロピレンサンプルは白化し、極めて脆く、そして試験不可能になっていた。ポリプロピレンサンプルは第1C表に示されているように短い間隔で再試験した。アトラス製ウェザロメーターでの約300時間の屋外暴露で、サンプルは有意な環境下分解を示した。

ポリ乳酸によるポリリスチレンブレンドは300時間の模擬屋外暴露後に見られた環境下分解を示した。ポリエチレンテレフタレートブレンドも約300時間で目に見えて環境下分解を生じた。

実施例34C

機械的攪拌機と真空入口および出口を装備した500mlの三口丸底フラスコに、180.7gのL-ラクチドと、40.2gのラセミD, L-ラクチド(両方とも、ボリンガー・アンド・インゲルハイム製のグレードS)を装填した。フラスコの内容を真空導引下で110°Cに加熱してラクチドを熔融し、そして20.1gのポリリスチレン(アモコR3、メルトインデックス3.5g/10分)を加えた。一晩攪拌し加熱を185°Cに上げる間に、ポリリスチレンは高度に膨潤し、そして部分溶解した。温度を141°Cに下げ、そして0.2mlの無水オクタン酸第一級溶液(0.2ml/トルエン1ml)を加えた。攪拌機を止め、そしてラクチドを141°Cで3日間重合させた。高度に膨潤したポリリスチレンは攪拌機が停止した後は表面へと浮遊した。それより下方のポリラクチド相を冷却し、そして示差走査熱量計(DSC)によって試験した。サンプルは約35°Cの低T_gを有しており、そしてそうでなくても明白な温度転移を欠いていた。圧縮成形フィルムは透明、無色で、かつ非常に可塑性であった。これら結果はポリリスチレンがこれら条件下での結晶化生成を完全に阻止したことを表わしている。

実施例35C

ポリ乳酸と結晶ポリリスチレンをミルロールでブレンドした。このブレンドはポリ乳酸中に分散されたポリリスチレンの優れた混和性を提示した。従って、5重量%のポ

第1C表: 促進屋外暴露^(*)の前および後のフィルムの引張強さ

材料のブレンド比	引張強さ ^(*) / 伸び %		
	前	310時間後	400時間後
100/0 PP/PLA ^(**)	1665/61	585/1.6	484/1.7
90/10 PP/PLA	1568/51	954/3.2	346/---
75/25 PP/PLA	1124/14	370/1.1	254/1.0
100/0 PP/PLA ^(**)	3200/2.0	1066/1.0	--
90/10 PS/PLA	2350/2.0	582/1.0	--
75/25 PS/PLA	1483/1.8	484/1.0	--
100/0 PBT/PLA ^(**)	3036/---	3509/3.0	--
90/10 PET/PLA	2147/---	1378/3.0	--
75/25 PBT/PLA	2743/---	2041/3.0	--

^(**) ウェザロメーター、日照102分と雨18分のサイクル

^(**) インストロンで0.05インチ/分

^(**) ハーキュリーズポリプロピレン825

^(**) ハンツマン208

^(**) テネシーイーストマンコダバックTN 0148

ポリ乳酸、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレンおよびそれらのブレンドを模擬屋外暴露の前および後で物理的強度について試験し、結果を第2C表に示した。

第2C表: ポリエチレン (PE)、ポリ乳酸 (PLA)、およびそれらのブレンドの、ウェザロメーター暴露後の物理的性質

材料	ブレンド比 ⁽¹⁾ 重合体/PLA	ウェザロ メーター ⁽²⁾ 暴露時間	引張 強さ ⁽³⁾ psi	降伏まで の伸び ⁽⁴⁾ %	引張破壊 の タイプ
100% PLA	0/100	0	6,030	2.2	脆性
100% PLA	0/100	0	5,670	2.1	脆性
100% PLA	0/100	82	脆くて試験できず	--	脆性
100% HDPE	100/0	0	3,540	8	延性
100% HDPE	100/0	233	1,400	1	延性
HDPE/PLA	90/10	0	3,480	7	延性
HDPE/PLA	90/10	233	1,720	1	延性
HDPE/PLA	80/20	0	3,180	4	延性
HDPE/PLA	80/20	125	2,150	2	延性
HDPE/PLA	50/50	0	2,720	2	延性
HDPE/PLA	50/50	233	脆くて試験できず	--	延性

- ⁽¹⁾ 圧縮成形フィルム、10~15ミル厚さ
⁽²⁾ プラベンダープラスチックコーダーで151°Cで10分間溶融ブレンド
⁽³⁾ 各1時間サイクル当たり放射線量51分と排水9分。周囲温度~140°Fで変動
⁽⁴⁾ 延び曲線の最大における伸び
⁽⁵⁾ ポリ (D, L-乳酸)、 $[\eta] = 1.16 \text{ dl/g}$, 25°C, THF
⁽⁶⁾ 相対湿度50%, 72°Fに82時間暴露後
⁽⁷⁾ 高密度ポリエチレン、密度 0.980 g/cc, メルトインデックス 0.6 g/10分

ポリ乳酸およびそのブレンドは純な低密度または高密度ポリエチレンよりもはるかに環境下分解性であった。高密度ポリエチレンサンプルは重量損失なしで実質的に分解したが、高密度ポリエチレン-ポリ乳酸ブレンドは重量損失を示した。特に、顕微鏡検査はポリ乳酸がフィルムの表面に露出していることを示した。顕微鏡検査によって示されるように高密度ポリエチレンは化学作用光に暴露されることによって分解した。

全てのサンプルで、ポリ乳酸の割合が増加すると強度、重量外暴露の前および後の引張強さが減少した。ポリ乳酸の導入はポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、および高密度および低密度ポリエチレンのブレンド物での速い分解を誘発させた。多分、化学作用光ならびにポリエステルの加水分解が重合体を分解させる。ブレンド中の小さなサイズの球形の微細異質ドメインは疑いもなくポリ乳酸であり、それは大抵は埋め込まれている。従って、ポリ乳酸の加水分解はゆっくりである。加水分解による速い分解はポリ乳酸の位置を制御することによって達成できる。仮して、これは溶融ブレンド中のブレンドのレオロジーに関係する。分散された異質ドメインの小さなサイズは混合重合体の良好な混和性を意味している。

光が排除されている模擬埋立地においては、対照物もブレンド もはるかに速い分解速度を示した。加水分解だけでは、ポリ乳酸サンプルはゆっくり白化し、他方、

第2C表 (続き): ポリエチレン (PE)、ポリ乳酸 (PLA)、およびそれらのブレンドの、ウェザロメーター暴露後の物理的性質

材料	ブレンド比 ⁽¹⁾ 重合体/PLA	ウェザロ メーター ⁽²⁾ 暴露時間	引張 強さ ⁽³⁾ psi	降伏まで の伸び ⁽⁴⁾ %	引張破壊 の タイプ
100% LDPB	100/0	0	1,320	80	延性
100% LDPB	100/0	125	1,250	67	延性
LDPB/PLA	90/10	0	1,190	31	延性
LDPB/PLA	90/10	125	855	14	延性
LDPB/PLA	50/50	0	1,160	4	延性
LDPB/PLA	50/50	125	脆くて試験できず	--	延性

- ⁽¹⁾ 圧縮成形フィルム、10~15ミル厚さ
⁽²⁾ プラベンダープラスチックコーダーで151°Cで10分間溶融ブレンド
⁽³⁾ 各1時間サイクル当たり放射線量51分と排水9分。周囲温度~140°Fで変動
⁽⁴⁾ 延び曲線の最大における伸び
⁽⁵⁾ 低密度ポリエチレン、密度 0.917 g/cc, メルトインデックス 0.25 g/10分

ブレンドは試験した期間では定性的に変化しなかった。

逆に、たとえば、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、高密度および低密度ポリエチレンを使用するの混和性ブレンドを生成するためのポリ乳酸への少量の非分解性熱可塑性樹脂の添加はポリ乳酸の分解速度を遅延させる。好ましい組成範囲はポリ乳酸80~99重量%である。

一般的に記述すると、この環境下分解性組成物はポリ乳酸 (ポリラクチド) と、エチレンテレフタレートの重合体、スチレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、メタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキルの重合体または共重合体、およびそれらの物理的混合物からなる群から選ばれた重合体との物理的混合のブレンドからなる。その他の可能な組成のブレンドは下記の発明の方法の態様の記述中に列挙されている。

ブレンドは好ましくは、式 I (式中、 n は 75~10,000 の整数である) のポリ乳酸と; ポリスチレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、およびポリプロピレンからなる群から選ばれた重合体との物理的混合を使用するが、その他の組成物もさらに後述されている。好ましい組成物はポリ乳酸が組成物の 5~50重量% を構成するものである。好ましい組成物は 10~20重量% のポリ乳酸含量を有する。

添加重合体を成す上記群から選ばれる重合体は単独でまたは組合せて使用できる。群は上記のものに制限され

るものはない。何故ならば、他のタイプの重合体もポリ乳酸と混和性であると認められるからである。これらはエチレン、プロピレン、スチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、メタクリル酸アルキル、およびアクリル酸アルキルの群から成る重合体および共重合体を包含する。ここで使用される用語「共重合体」は列挙された群の中の単量体の混合物から製造された重合体を包含する。上記群の重合体および共重合体の物理的混合物も同様に本発明に有効である。

第三の態様はさらに、組成物の製造方法を提供する。その方法はポリ乳酸を用意し、エチレンテレフタレート、スチレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、メタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキルの重合体または共重合体、およびそれらの物理的混合物からなる群から重合体を選び、そして重合体をブレンドすることを含む。ブレンドはミルロール上での熔融ブレンドによってもよいし、または押出機中での配合によってもよいし、またはその他の機械的手段によってもよい。用意するポリ乳酸は好ましくは式Iを有する。

それはさらに本発明の組成物を製造する方法を提供する。その方法はD-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、およびそれらの混合物からなる群から選ばれたラクチドを用意し、スチレン、エチレン、エチレンテレフタレート、プロピレ

ン、塩化ビニル、酢酸ビニル、メタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキルの重合体または共重合体、およびそれらの物理的混合物からなる群から重合体を選ぶことを含む。選ばれたラクチドと重合体を混合し、そして加熱してラクチドを熔融し、かつ重合体を少なくとも部分的に溶解する。最後に、ラクチドを少なくとも部分的に重合してポリラクチドと未重合ラクチド単量体と選択重合体とのブレンドを得る。好ましくは、重合はラクチドの残存量を監視し、そして重合を所定レベルで停止することによって制御される。望むならば、重合は完了まで行ってもよい。第一の一般的態様において教示した様に、所望の特性を得るために可塑剤として追加のラクチド単量体、乳酸、ラクチドオリゴマー、乳酸オリゴマー、およびそれらの混合物を可塑性生成量で添加することができる。

ポリ乳酸と添加重合体の割合はそれらの相互溶解度に依存して広範囲で変動可能であることが当業者には明らかになる。溶解度は低じて混合の完全性および混合温度によって変動する。ポリ乳酸と添加重合体の両方を相互溶解溶液中に入れることで両者は均一になるであろうが、溶剤の使用は多くの商業的方法にとって実質的ではない。ミルロールまたは押出機上での熔融ブレンドのような物理的混合はより実質的であるが、均一性を達成するには制御されなければならない。すなわち、所望の均一性を達成するには高いせん断力が必要である。

均一混合をもつてさえ、異なる重合体は混和性ではないかも知れない。すなわち、それらは例えば10~100 μサイズまたはそれ以上の比較的大きな異質ドメインに分かれるかも知れない。これは「チーズケーキ」混合物または劣った諸性質を有するブレンドを生じる。望ましいことはポリ乳酸が極性および無極性重合体のどちらも含まれて広く様々な他の重合体と混和性で容易にブレンドするという点である。

ポリ乳酸とその他の重合体との熔融ブレンド温度はポリ乳酸と一つ又はそれ以上の添加重合体との割合に合わせるように変動可能である。低い温度では、溶解度が十分でないかも知れないが、温度が高過ぎると、混合物の分解の原因になるであろう。一般的な温度範囲は100~220℃であり、そして好ましい範囲は130~180℃である。同等に有意なのは異なる重合体成分の熔融粘度である。分子量が増大すると、粘度が鋭く増加する。ポリ乳酸と添加重合体（単数又は複数）の割合、温度、混合のタイプおよび時間、および分子量を制御することによって、広範囲の混合物を得ることができる。従って例えば、ポリ乳酸は添加重合体（単数または複数）の中に分散できる。またはその逆も可能である。そして分散相のサイズおよび幾何学は非常に多様であり、様々な直径または長さの離散球体からストランドにまで及ぶ。これは物理的性質および環境中での分解時間について広い寛容度を生じさせる。ポリ乳酸と選択重合体の重量比

は99:1から1:99まで可能である。

ラクチド単量体が添加重合体を溶解するのに使用されるラクチドが実質的に重合される場合には、混合および重合の温度は相互溶解性とラクチドの反応性との間でバランスされなければならない。高い温度は一般に低い分子量のポリ乳酸を生じさせる。本発明のさらに別の態様は上記のように分散相の幾何学上の多様性を達成するために成る温度で混合し別の温度で重合することである。

ここでは組成物は熔融成形加工によって自己支持性構造を有する有効な製造品たとえば使い捨て容器、食器、トレー、プレート、飲用カップ、シングルサービングトレー、注射器、医用トレー、パッキングフィルムなどに加工することができる。この組成物は通常のプラスチックの特性を有することが可能であるのでそれらを置き換えながら環境中で分解するという点で有用である。この組成物は特に、一回しか使用しない製品や捨てての後の使用の予想寿命が短い製品に有効である。

第四の一般的態様

本発明の第四の態様には、弾性体的でありポリ乳酸と熔融混和性である耐衝撃性向上剤が含まれる。「熔融混和性」は、第三の一般的態様において述べたようにポリ乳酸と均一に混合できる全ての重合体を意味する。この混合は実質的に均質ブレンドを生じさせるであろう。

ここに開示されている環境下分解性組成物は少なくとも部分分解性である。すなわち、この組成物中のポリ乳酸

部分はブレンド中のより安定な部分に比べて比較的急速に分解し、そしてブレンド材料の物理的劣化を引き起こす。たとえば、組成が小さなドメインサイズをもった均一かつ均質なブレンドである場合には、物理的劣化は元の成形品を破壊する。ここでは、組成物はその物理的劣化および崩壊が従来の非分解性プラスチックよりも速かに急速であるので環境上許容できる材料を提供する。さらに、組成物の主要部はポリ乳酸、および/または乳酸由来ラクチドもしくはオリゴマーであるので、より速く分解するエラストマー残余（たとえばセグメントポリエステル）の少量部だけが残る。この残余は高い表面積を有しており、成形品本体よりも速く分解することが期待される。

下記実施例はポリ乳酸（PLA）に、ハイトレル（Hytrell）TMすなわち、ポリエチレンテレフタレートの硬質結晶質セグメントとポリエーテルグリコールの軟質長鎖セグメントのブロック共重合体であるセグメントポリエステルをブレンドすることを示す。それはポリ乳酸がこのエラストマーと溶解混和性であるということとその物理的性質に対する効果を示している。

D-ラクチドはD-乳酸のジラクチドすなわち環状二量体である。同様に、L-ラクチドはL-乳酸の環状二量体である。メソD、L-ラクチドはD-ラクチドとL-ラクチドの50/50混合物からなる。ここで単独で使用する用語「D、L-ラクチド」はメソD、L-ラク

チドまたはラセミD、L-ラクチドを包含することを意図している。ポリ乳酸は上記の一つまたはそれ以上から製造されてもよい。

実施例 1D

ハイトレルTMセグメントポリエステル無しのポリ乳酸共重合体を、米国出願第 229,939 号の第二の一般的態様の実施例 1B の手順を使用して製造し、そしてアイゾット衝撃強さについて試験した。結果は第 1D 表に示されている。さらに比較のために、第二の一般的態様の第 1B 表には別の比率の L-ラクチド対 D、L-ラクチドについてのアイゾット衝撃強さが列挙されている。

実施例 2D

三つ口の 250 ml の丸底フラスコの中に 10.96 g の D、L-ラクチド、108.86 g の L-ラクチド、および 5.27 g のハイトレルTM 4056 セグメントポリエステル（デュボン、熱可塑性弾性体）を秤量して装填した。ハイトレル 4056 セグメントポリエステルは、ショア D シュロメーター、低い曲げモジュラス、高い融解粘度、メルトインデックス 7、比重 1.17、融点 334° F、ビカー軟化温度 234° F、および押出温度 340° F ~ 400° F を有するポリエステルエラストマーである。フラスコに機械攪拌機と窒素入口および出口を取りつけた。油浴によって内容物を加熱した。ハイトレルTMセグメントポリエステルは 170°C で融解ラクチド中に溶解した。10 ml のオクタン酸第一級を 60 ml のトルエン中に溶解し、そして 10 ml をト

ルエン中に蒸留することによって触媒溶液を調製した。触媒溶液の 100 μl 部を、ラクチドとハイトレルTMセグメントポリエステルの溶液の中に注入した。混合物を窒素下で 155°C で約 64 時間攪拌した。

粘度は鋭く増加し、そして混合物は曇った。この生成物は強靱かつ不透明であった。155°C で 8~9 ミルの厚さのフィルムに圧縮成形し、引張性質を測定し、それを第 1D 表に示した。

厚さ 1/8 インチの平板に圧縮成形し、そしてそれらのアイゾット衝撃強さを 2 ポンドのペンダulumを使用して測定した。結果は第 1D 表に報告されている。それらデータはハイトレルTMセグメントポリエステル無しの実施例 1D の同様のポリラクチド共重合体のデータおよび中耐衝撃性ポリエステルと呼ばれているもののデータ、実施例 7D と比較されている。

実施例 3D

ハイトレルTMセグメントポリエステルの前除去して実施例 2D に似た方法によって 1.0 ml の触媒溶液を使用して 800.0 g の L-ラクチドと 202.3 g のラセミ D、L-ラクチドを共重合した。このラクチド共重合体は透明無色であった。別の重合では、104.0 g の L-ラクチドを、触媒 100 μl を使用して、溶解重合した。重合体（L-PLA）は白色、結晶質であり、そして叩くと容易にクレイズを生じた。

電気加熱 2 本ロールミルを 375° F に加熱してから、

8.4 g のハイトレルTMセグメントポリエステルと 18.2 g の L-PLA をロールで合わせた。これに 172.4 g のラクチド共重合体を添加した。この混合物は容易にブレンドした。これをロールから取り出し、実施例 2D と同じように成形し試験した。データは第 1D 表に報告されている。

実施例 4D

実施例 3D のラクチド共重合体 80 g と、実施例 3D の L-PLA 10 g と、ハイトレルTM 4056 セグメントポリエステル 10 g を先の実施例 3D に記載の如く 2 本ロールミルでブレンドした。このブレンドを先のように試験し、そのデータを第 1D 表に報告した。

実施例 5D

実施例 3D のブレンド 100 g をさらに 20 g のハイトレルTM 4056 セグメントポリエステルとブレンドした。この混合物はロール上で容易に混合され、そして明らかに完全に混和性であった。物理的性質を先に記載の如く測定し、そして第 1D 表に報告した。

実施例 6D および 7D

代表的な結晶ポリエステルと中耐衝撃性ポリスチレンを試験し、そして比較対照のために使用した。

上記結果はポリラクチドが耐衝撃性を改質されることができていることを明確に表わしている。ブレンドは結晶ポリスチレン対照より有意に高いアイゾット衝撃強さをも

たらし、かつ中耐衝撃性ポリスチレンに比べてやや低いか又は同等の衝撃強さを与える。当業者は、第10図の衝撃強さのデータが更に耐衝撃性向上剤の量及びタイプの最適化によって改善できるということを認識するであろう。

ポリラクチドは上記第三の一般的態様において、他の多数の化合物および熱可塑性樹脂とブレンド混和性であることが示されているので、ポリラクチドの耐衝撃性を改善する方法は包括的にはポリラクチドと、ブレンド混和性である弾性体との混合物に及ぶ。また当業者には、第10図のデータはブレンドが圧縮形成ではなく射出成形されたとき改善されるだろうことが認識されるであろう。何故ならば、後者はしばしば試料の配向およびその結果としての衝撃強さの十分な改善を包含するからである。

第10図 表: 耐衝撃性を改善したポリラクチドの物理的性質の比較

実施例 No.	組成 (重量%)		引張 強度 ¹⁾	伸び ²⁾	接線 モジュラス ³⁾	アイゾット 衝撃強さ ⁴⁾ [ft-lb/in. ²]
	ラクチド 単量体	共重合体				
10	80 ¹⁾	20	0	7.667	3.4	322,678
20	95.8 ¹⁾	0	4.2 ¹⁾	8.636	3.1	359,409
30	86.2 ¹⁾	8.6	4.2 ¹⁾	7.823	3.1	346,502
40	80.0 ¹⁾	10.0	10.0 ¹⁾	---	---	---
50	71.2 ¹⁾	7.9	20.9 ¹⁾	---	---	---
60 ¹⁾	0	0	0	6.118	3.2	287,245
70 ¹⁾	0	0	0	6.090	4	---

¹⁾ チュポンハイトレル™ 4056、熱可塑性ポリエステルエラストマー
²⁾ ASTM D882、フィルム厚さ7~15ミル
³⁾ 圧縮成形した試料
⁴⁾ 対照、80/10のL-D/L-ラクチド共重合体
⁵⁾ 91/8のL-D/L-ラクチド共重合体
⁶⁾ 170での重合の前のラクチド単量体中にハイトレル™ を溶解
⁷⁾ 80/20のL-D/L-ラクチド共重合体
⁸⁾ 185~190での2本ロールミルによってブレンド
⁹⁾ 対照、結晶ポリスチレン、メルトインデックス1.7
¹⁰⁾ 対照、中耐衝撃性ポリスチレン

この組成物は押出や成形のような通常的方式によって熔融加工できる有効な熱可塑性材料である。

ブレンドは好ましくは、式I (式中、nは75~10,000の整数である) のポリ乳酸と、セグメントポリエステルからなる重合体との物理的混合物を使用する。有効な組成物はポリ乳酸が組成物の50~99重量%を成すものである。好ましい組成物は70~80重量%のポリ乳酸含量を有する。

組成物を製造するための一般的方法の2つの態様は(1)セグメントポリエステルのような改善された耐衝撃性を付与するブレンド混和性重合体をPLAと熔融ブレンドすること、および(2)ハイトレル™セグメントポリエステルがPLA中に溶解されている実施例20におけるようにPLA重合時に溶液ブレンドすることである。用意されるポリ乳酸は好ましくは式Iを有する。望むならば、ラクチド単量体、乳酸オリゴマー、乳酸、およびそれらの混合物からなる群から選ばれる可塑剤を可塑性生成物でブレンドに添加してもよい。可塑剤の添加は上記の第一、第二、および第三の態様で述べたように付随の独特の物理的性質を付与するであろう。

ハイトレル™セグメントポリエステル/ポリ乳酸混合物の顕微鏡検査は分散されたハイトレル™セグメントポリエステルが μ 以下のサイズの小さな球状ドメインで存在していることを示していた。これらドメインのサイズは混合の時間、速度、および温度のような混合条件に

よって調節できる。

従って、たとえば、ポリ乳酸に添加された重合体 (単数または複数) は一般に10 μ 未満の小さな異質ドメインサイズを有しているべきであり、そして超顕微鏡的であることができるか、またはポリ乳酸中に溶解することができる。加えて、この耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない。

特定の理論に固定するつもりはないが、本発明はポリ乳酸と混和性の熱可塑性弾性体であることから衝撃防止体として作用するハイトレル™セグメントポリエステルの均一混合顕微鏡的ドメインを含有するポリ乳酸の連続マトリックスを提供すると考えられる。

この目的のためには、耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない。そしてポリ乳酸中に分散異相として均一に結着されていなければならない。添加重合体すなわち耐衝撃性向上剤はこの弾性挙動を達成するために熱可塑性弾性体または交叉結合したゴムであってもよい。例は天然ゴムやステレン-ブタジエン共重合体である。

水中に5分間浸漬した材料の試験においては、この材料は水に曝さなかった材料に比べて脆化していた。更に水は酸性に転じており、そのことはポリ乳酸が乳酸に分解したことを意味している。さらに、ポリ乳酸単独ではハイトレル™セグメントポリエステル/ポリ乳酸混合物よりも速く分解したようであった。従って、ハイトレルセグメントポリエステルはポリ乳酸の分解速度を遅延さ

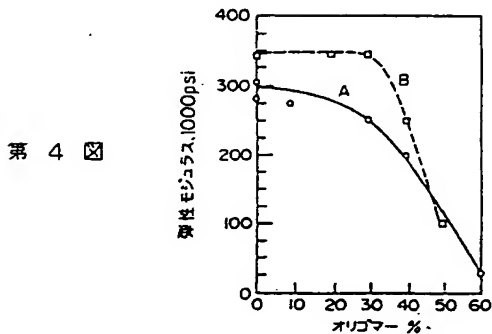
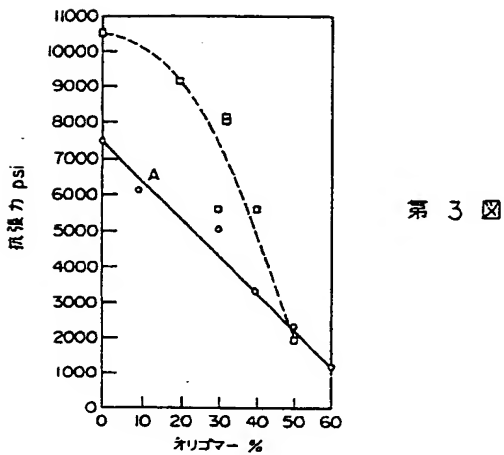
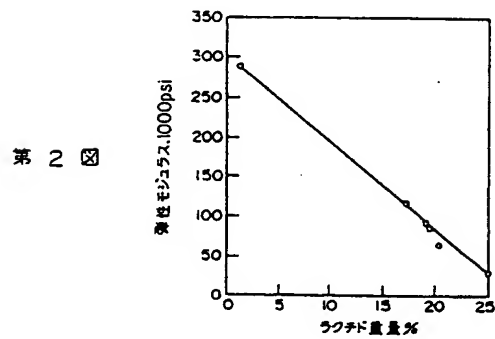
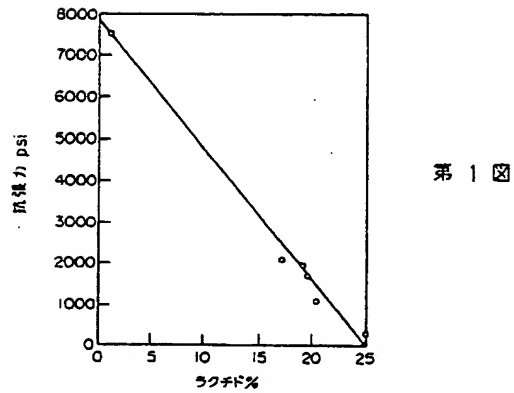
せるためにも使用できる。

改善された混和性を達成するために上記成分と混和性である第三成分を添加することができる。従って、ポリ乳酸と耐衝撃性向上剤とが劣った混和性を有する場合には、混和性改善のために第三成分を添加してもよい。第三成分が他の2つの成分とそれぞれに混和性であり、そして他の2つの成分すなわちポリ乳酸と耐衝撃性向上剤が非常に不混和性である場合には、通常、この第三成分が添加される。これはポリ乳酸と弾性体的耐衝撃性向上剤との間の界面結合を増大させることにより作用する。しかしながら、驚異的なことはポリ乳酸と他の重合体タイプ（偏性でも無偏性でも）との混和性の寛容度が広いことである。これは第三の一般の態様にも引用できる。

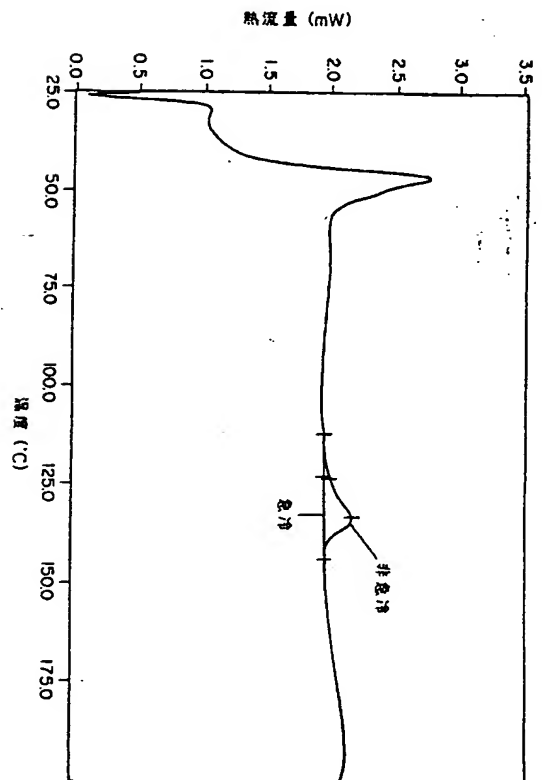
ここでは組成物は溶融加工によって有効な製品、たとえば容器、食器、トレイ、プレート、飲用カップ、シングルサービングトレイ、注射器、医用トレイなどに加工できる。この組成物は特に、使い捨てにする、一回しか使用しない製品や短い使用寿命の製品に有効である。

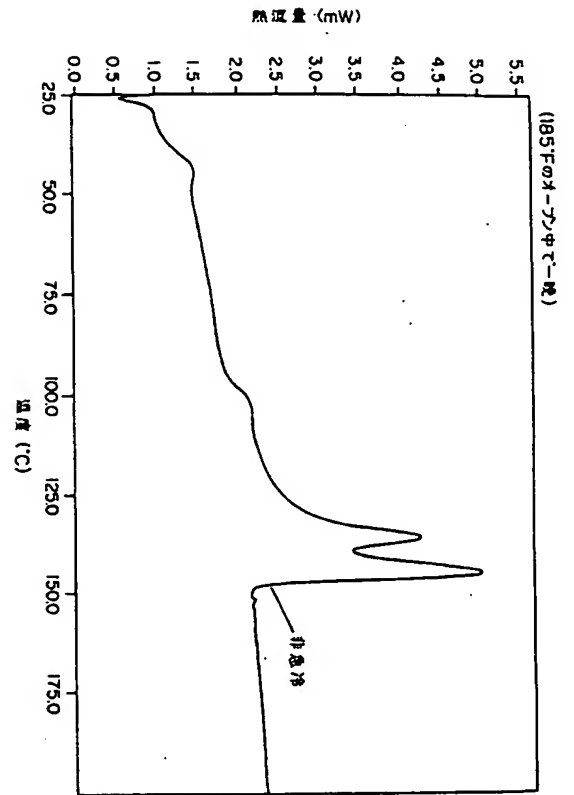
以上、本発明を様々な具体的実施例および態様を参考に記述したが、本発明はかかる例示した実施例や態様に限定されるものではなく、請求の範囲内で様々な実施できることが理解されよう。

特許(内容に変更なし)

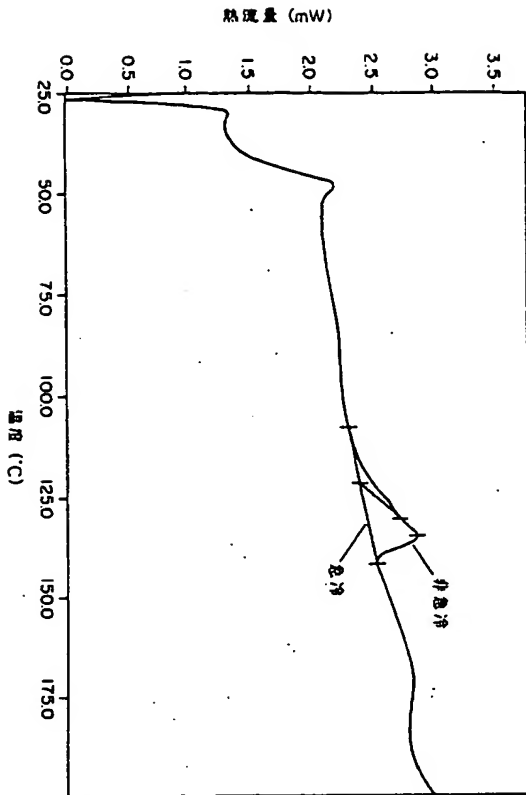


第 5 図 フェーザルと190/10L-ラクチド/D,L-ラクチド共重合体のDSC

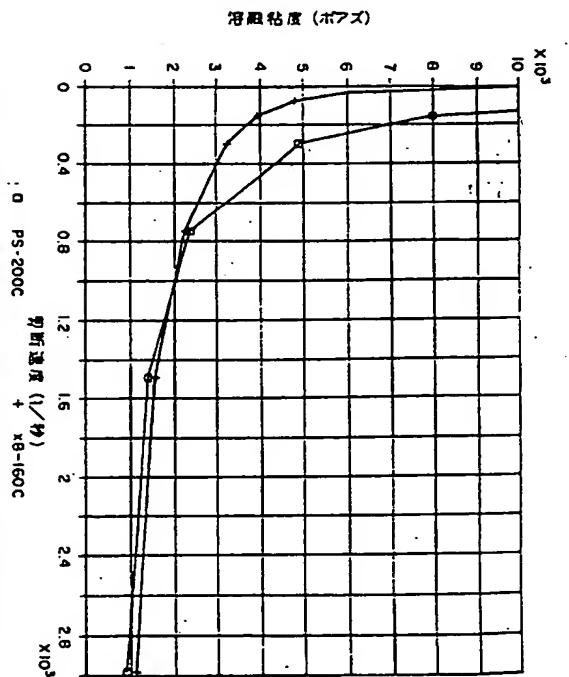




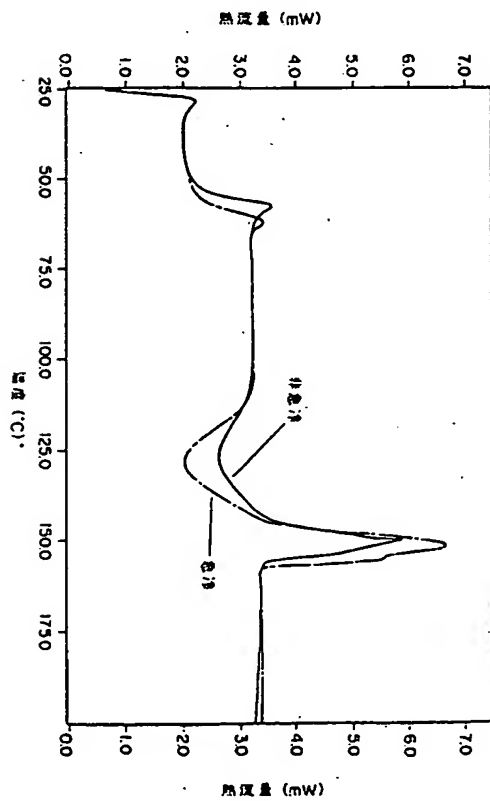
第 7 図 第1図のポリ(1,85F-スチレン共重合体)のDSC



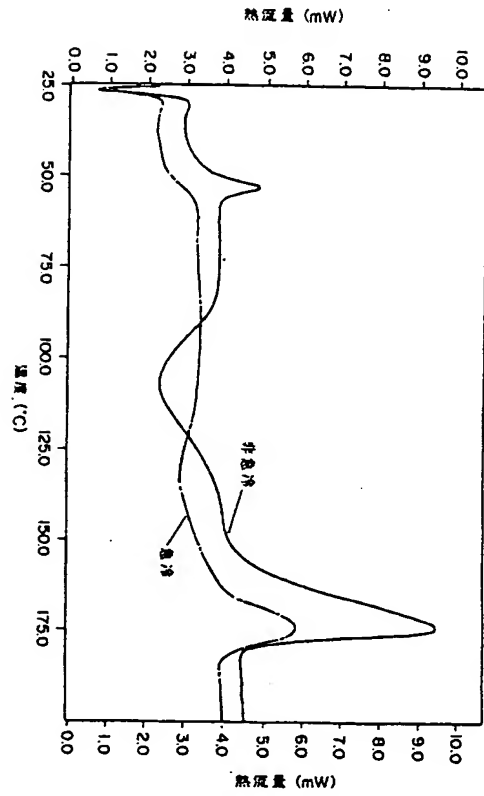
第 6 図 第1図の試料を70°Cで100分後のDSC



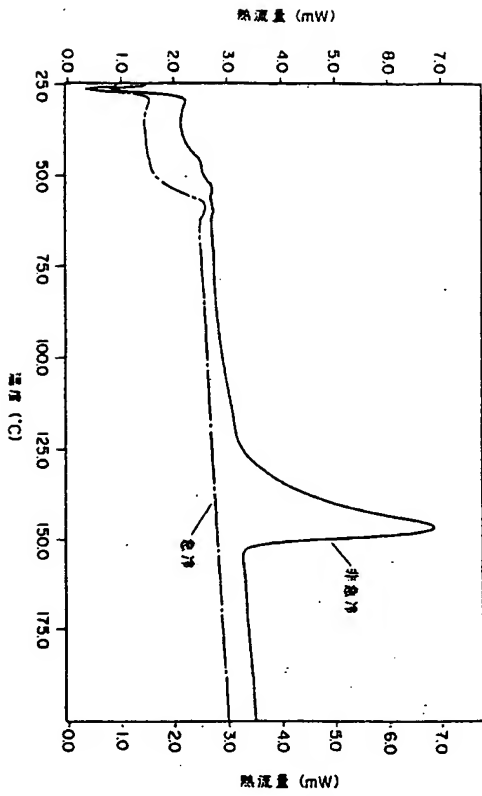
第 9 図 第1図のポリ(1,85F-スチレン共重合体)とポリ(スチレン)の貯留粘度の比較



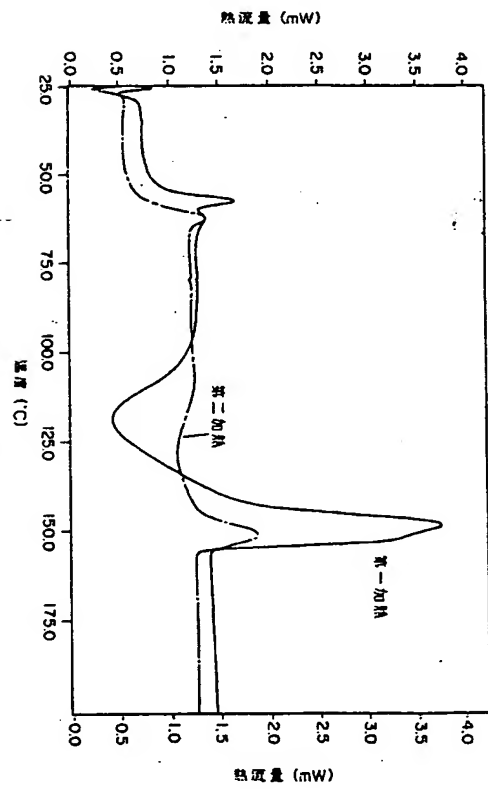
第 8 図 5%のL-スチレン/DL-スチレン共重合体90/10のDSC



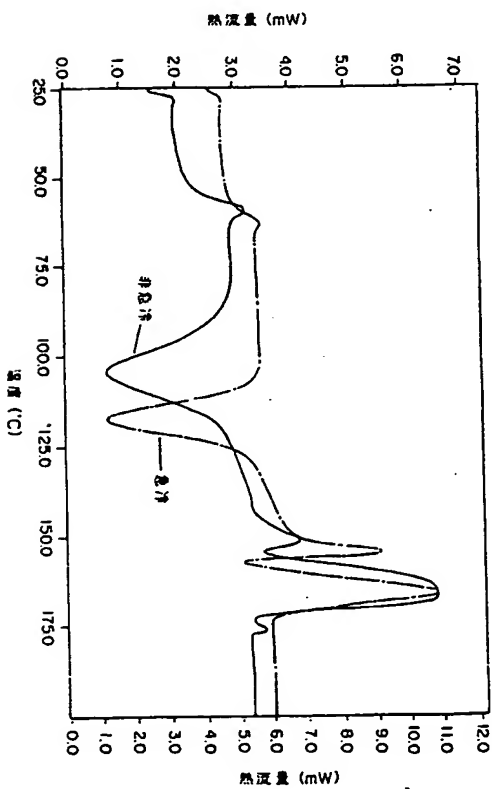
第 11 図 100%L-リジン単体のDSC



第 10 図 80/20材料



第 13 図 5%のL-リジンとDL-リジン混合体のDSC



第 12 図 両混合体と単体混合体のDSC

手続補正書 (方式)

国際調査報告

特許庁長官殿

4 年 5 月 14 日

1. 事件の表示

平成 01 年 特許第 509659 号

2. 発明の名称

PCT/US89/03380

分解可能なラクトド熱可塑性プラスチック

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
氏名(名称)

パッセル メモリアル インステテュート

4. 代理人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大塚ビルディング 331
電 話 (3211) 3851 (代表)
氏 名 (6667) 丹野士 俊 村 啓

5. 補正命令の日付 平成 4 年 4 月 14 日

6. 補正により増加する請求項の数

7. 補正の対象

特許法第184条の5第1項の規定による書面の
特許出願人(法人)代表者氏名の欄
代理権を証明する書面

図面の翻訳文

8. 補正の内容 別紙のとおり

図面の翻訳文の序書(内容に変更なし)

特 許 庁
- 4.5.15
国際出願書方式
審査

International Application No. PCT/US 89/03380

IPC: C 08 L 67/04, C 08 G 53/08

4. PUBLISHED

IPC: C 08 L; C 08 G

5. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category 1: Chemical Abstracts, volume 110, no. 24, 12 June 1989, (Columbus, Ohio, US), Bodmer R, et al : "The effect of the addition of low-molecular weight poly(DL-lactide) on drug release from biodegradable poly(DL-lactide) drug delivery systems.", see page 409, abstract 219077, & Int. J. Pharm. 1989, 51(1), 1-8 1-4,7

Category 2: Chemical Abstracts, volume 108, no. 18, 2 May 1988, (Columbus, Ohio, US), Nakamura T, et al : "Surgical application of biodegradable films prepared from lactide-caprolactone copolymers.", see page 391, abstract 156432b, & Adv. Biomater. 1987, 7(1), 759-64 1-4,7

6th December 1989

12 JAN 1990

EUROPEAN PATENT OFFICE

T.K. WILLIS

International Application No. PCT/US 89/03380

5. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE DECISION SHEET)

Category	Document	Relevance
A	Chemical Abstracts, volume 105, no. 19, 10 November 1986, (Columbus, Ohio, US), Chavira Altar S et al : "In-vivo degradation of poly(lactic acid) of different molecular weights.", see page 371, abstract 158776d, & Biomater., Med. Devices, Artif. Organs 1986, 13(3), 153-62	1-46
A	US, A, 4677191 (TANAKA ET AL) 30 June 1987, see abstract	1-46
A	US, A, 4728721 (YAMAMOTO ET AL) 1 March 1988, see column 2, line 31 - line 40; column 5, line 2 - line 6; abstract	1-46
A	US, A, 2703316 (ALLAN K. SCHNEIDER) 1 March 1955, see column 1, line 33 - line 45; column 2, line 10 - line 31; claims 1-7	1-46

国際調査報告

PCT/US 89/03380

SA 31002

This table lists the prior art documents relevant to the present application as to the patentability of the claimed subject matter. The documents are as contained in the European Patent Office (EPO) file as of 08/11/89. The European Patent Office is not responsible for their publication, which may contain, apart from the patent, other information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent search number	Publication date
US-A- 4677191	30/06/87	EP-A-0- 0171907	19/02/86
		EP-A-0- 0172636	26/02/86
		JP-A- 61028521	08/02/86
		US-A- 4663288	28/07/87
		DE-A- 3567470	16/01/88
		DE-A- 3567471	16/02/89
US-A- 4728721	01/03/88	EP-A- 0202065	20/11/86
		JP-A- 62054760	10/03/87
		US-A- 4849228	18/07/89
US-A- 2703316	01/03/55	NONE	

For other documents cited in this report, see the Official Journal of the European Patent Office, No. 1/89

-35-

⑤Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

C 08 L	23/02	LCT	7107-4 J
	25/04	LEB	9166-4 J
	27/06	LFK	9166-4 J
	31/04	LHJ	6904-4 J
	33/06	LJA	7242-4 J

優先權主張 ②1988年8月8日③美國(U S)④229,939

⑫1988年8月8日⑬美国(U S)⑭229,894

⑤1989年3月1日⑥美国(U S)⑦317,391

②発明者 プレストン，ジョセフ，アー
 ル、
 アメリカ合衆国43066 オハイオ州ランドアー，エヌ。ステイト
 ルート 257, 4093